



FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento de Química Inorgánica

**“Recubrimientos producidos por sol-gel con inhibidores de corrosión
para la protección activa de aleaciones ligeras”**

NATALY CAROLINA ROSERO NAVARRO

Memoria para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Directores:

Dr. Mario Aparicio Ambrós

Profesora. Alicia Durán Carrera



Instituto de Cerámica y Vidrio
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2011

Índice general

Resumen	I
Abstract	III
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Aleaciones de aluminio	1
1.1.1. Reforzamiento mecánico por precipitación	3
1.1.2. Composición química	5
1.1.3. Procesos de corrosión	6
1.1.3.1. Corrosión por picadura	8
1.1.3.2. Corrosión por rendijas o resquicios	11
1.1.3.3. Corrosión galvánica, corrosión selectiva y corrosión intergranular	12
1.1.3.4. Corrosión filiforme	12
1.2. Aleaciones de magnesio	12
1.2.1 Procesos de corrosión	13
1.3. Sistemas de protección frente a la corrosión	15
1.3.1. Anodización	15
1.3.2. Capas de conversión de cromo (CCC)	16
1.3.3. Sistemas alternativos a los cromatos	19
1.3.3.1. Inhibidores pasivantes	19
1.3.3.2. Inhibidores catódicos	19
1.3.3.3. Inhibidores por precipitación	20
1.3.3.4. Inhibidores por adsorción	20
1.4. El metodo sol-gel	21
1.4.1. Precursores	22
1.4.2. Hidrólisis y condensación	23
1.4.3. Efecto de los catalizadores	24
1.4.4. Transición sol-gel	25
1.4.5. Secado y sinterización	25
1.5. Recubrimientos obtenidos por sol-gel	26
1.5.1. Métodos de deposición de recubrimientos sol-gel	26
1.5.1.1. Recubrimientos por inmersión	26
1.5.1.2. Recubrimientos por pulverización	28
1.5.2. Secado y sinterización de recubrimientos sol-gel	29
1.6. Recubrimientos sol-gel para la protección frente a la corrosión	31
1.6.1. Recubrimientos inorgánicos	31
1.6.2. Recubrimiento híbridos orgánico-inorgánicos	34
1.6.2.1. Recubrimientos híbridos de estructura inorgánica	35
1.6.2.2. Recubrimientos híbridos poliméricos	36
REFERENCIAS	45

Capítulo 2. Objetivos	53
 Capítulo 3. Técnicas Experimentales	 57
3.1. Reología	57
3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR)	57
3.3. Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	58
3.4. Perfilometría	59
3.5. Técnicas de microscopia	59
3.5.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	59
3.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	60
3.5.3. Microscopía de fuerza atómica	60
3.6. Glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES)	61
3.7. Medidas de corrosión electroquímica	61
3.7.1. Medidas de corriente continua	61
3.7.2. Espectroscopia de impedancia compleja (EIC)	65
3.7.3. Ruido electroquímico	70
REFERENCIAS	75
 Chapter 4. Active corrosion protection (self-healing) provided by cerium ions	 79
4.1. Introduction	79
4.2. Experimental procedure	79
4.2.1. Substrate Preparation	79
4.2.2. Electrochemical cells	80
4.2.2.1. <i>Split cell</i>	80
4.2.2.2. <i>Image assisted analysis cell</i>	81
4.2.2.3. <i>Conventional or single cell</i>	82
4.2.2.4. <i>Galvanic coupling cell</i>	83
4.3. Results and discussion	83
4.3.1. Split cell	83
4.3.2. Image assisted cell	87
4.3.3. Conventional Cell	94
4.3.3.1. <i>Open Circuit Potential for AA2024 pickled samples</i>	94
4.3.3.2. <i>Potentiodynamic polarisation of AA2024 pickled samples</i>	100
4.3.4. Galvanic coupling cell	102
4.4. Partial conclusions	104
REFERENCES	105

Capítulo 5. Recubrimientos híbridos del sistema TEOS – MPS – HEMA (TMH) para la protección de aleaciones de aluminio AA2024	109
5.1. Introducción	109
5.2. Procedimiento experimental	110
5.2.1. Síntesis de los soles	110
5.2.2. Preparación de los recubrimientos	112
5.2.3. Caracterización de los soles y recubrimientos	112
5.2.3.1. <i>Estabilidad reológica de los soles</i>	112
5.2.3.2. <i>Análisis estructural de los soles y recubrimientos</i>	113
5.2.3.3. <i>Espesor de los recubrimientos</i>	113
5.2.3.4. <i>Caracterización Electroquímica</i>	113
5.3. Resultados y discusión	114
5.3.1. Caracterización física y estructural de los soles y recubrimientos	114
5.3.2. Caracterización electroquímica de los recubrimientos TMH	118
5.4. Conclusiones parciales	129
REFERENCIAS	130

Capítulo 6. Recubrimientos híbridos del sistema TEOS – MPS – Nanopartículas de SiO₂ (TM-S) para la protección de aleaciones de aluminio AA2024	133
6.1. Introducción	133
6.2. Procedimiento experimental	134
6.2.1. Síntesis de los soles	134
6.2.2. Preparación de los recubrimientos	135
6.2.3. Caracterización de los soles y recubrimientos	135
6.2.3.1. <i>Estabilidad reológica de los soles</i>	135
6.2.3.2. <i>Espesor de los recubrimientos</i>	135
6.2.3.3. <i>Estudio microscópico de los recubrimientos</i>	136
6.2.3.4. <i>Caracterización Electroquímica</i>	136
6.3. Resultados y discusión	136
6.3.1. Caracterización física y estructural de los soles y recubrimientos	136
6.3.2. Caracterización electroquímica de los recubrimientos TM-S	138

6.4. Conclusiones parciales	148
REFERENCIAS	149

Capítulo 7. Recubrimientos híbridos del sistema TEOS – MPS – EGDMA – Nanopartículas de SiO₂ (TME-S) para la protección de aleaciones de aluminio AA2024

7.1. Introducción	151
7.2. Procedimiento experimental	152
7.2.1. Síntesis de los soles	152
7.2.2. Preparación de los recubrimientos	152
7.2.3. Preparación de muestras en polvo	154
7.2.4. Caracterización de los soles, recubrimientos y polvos	154
7.2.3.1. <i>Estabilidad reológica de los soles</i>	154
7.2.3.2. <i>Espectroscopia Infrarroja y Ultravioleta-Visible</i>	154
7.2.3.3. <i>Espesor de los recubrimientos</i>	154
7.2.4.4. <i>Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG)</i>	155
7.2.4.5. <i>Estudio microscópico de los recubrimientos y polvos</i>	155
7.2.3.4. <i>Caracterización Electroquímica</i>	155
7.3. Resultados y discusión	156
7.3.1. Caracterización física y estructural de los soles	156
7.3.2. Caracterización física y estructural de los recubrimientos y polvos	160
7.3.3. Caracterización electroquímica de los recubrimientos	168
7.3.4. Caracterización sistema TME-S-2 y TME-S/Ce con pinturas base epoxi	179
7.3.5. Escalado industrial de recubrimientos multicapas TME-S/Ce	184
7.4. Conclusiones parciales	187
REFERENCIAS	189

Capítulo 8. Recubrimientos vítreos de óxido de cerio

8.1. Introducción	193
8.2. Procedimiento experimental	196
8.2.1. Síntesis de los soles	196
8.2.2. Caracterización de los soles	197
8.2.3. Deposición de los recubrimientos	197

8.2.2.1. <i>Deposición de los recubrimientos por inmersión-extracción</i>	197
8.2.2.2. <i>Deposición de recubrimientos por pulverización automática</i>	198
8.2.4. Caracterización de los recubrimientos	199
8.2.4.1. <i>Espesor de los recubrimientos</i>	199
8.2.4.2. <i>Caracterización micro y macro estructural de los recubrimientos</i>	199
8.2.4.3. <i>Espectroscopía Ultravioleta-visible</i>	200
8.2.4.4. <i>Caracterización electroquímica de los recubrimientos</i>	200
8.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	202
8.3.1. Caracterización física y estructural de soles	202
8.3.2. Caracterización física y estructural de recubrimientos sobre vidrio	203
8.3.3 Caracterización física y estructural de recubrimientos sobre sustratos metálicos	207
8.3.4 Caracterización electroquímica de los recubrimientos vítreos de cerio	211
8.3.4.1 <i>Caracterización electroquímica de Ce-1 sobre AA2024</i>	212
8.3.4.2 <i>Caracterización electroquímica Ce-2 sobre Mg-AZ31</i>	218
8.3.5. Resistencia a la corrosión de los recubrimientos vítreos de cerio combinados con pinturas	222
8.3.5.1. <i>Resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio con el recubrimiento vítreo Ce-1 y pinturas base epoxi/poliéster</i>	222
8.3.5.2. <i>Resistencia a la corrosión del Mg-AZ91 con el recubrimiento vítreo Ce-2 y pinturas base epoxi</i>	227
8.4. Conclusiones parciales	230
REFERENCIAS	232
 Capítulo 9. Conclusiones Generales	 237

RESUMEN

El aluminio, el magnesio y sus aleaciones presentan buenas propiedades mecánicas, alta conductividad y fácil mecanizado; sin embargo, la corrosión localizada que sufren cuando son expuestos a ambientes agresivos limita sus aplicaciones. Las aleaciones de aluminio contienen elementos aleantes que, tras los tratamientos termomecánicos adecuados, promueven la generación de sistemas de aleaciones multifase. Así, el acoplamiento micro-galvánico entre las diferentes fases metalúrgicas aumenta la susceptibilidad a la corrosión localizada en ambientes agresivos. Por lo tanto, la protección activa es necesaria para prevenir la corrosión, así como los daños ocasionados durante el servicio del material. En la actualidad, los sistemas de protección más eficaces son los recubrimientos de base cromo, como los recubrimientos de conversión de cromo (CCC) y los anodizados de cromo (CAA), que ofrecen una protección de auto-reparación (self-healing). Sin embargo, los cromatos son considerados cancerígenos, responsables de daños en el ADN y hostiles con el medioambiente. Muchas investigaciones se han centrado en el uso de compuestos de tierras raras como alternativas a los cromatos. En el caso particular del cerio, se lo considera un inhibidor de corrosión catódico debido a que forma hidróxidos insolubles, es medioambientalmente aceptable con una baja toxicidad y, además, es relativamente abundante en la naturaleza.

En esta tesis se evaluó la inhibición de la corrosión debida a los iones cerio cuando se añaden al electrolito, así como la protección contra la corrosión relacionada con la inhibición activa de los iones cerio incorporados en recubrimientos de protección. El uso de la Split-cell y el análisis del ruido electroquímico con imágenes simultáneas ofrecen un mínimo de perturbación del sistema expuesto a la libre corrosión, y se proponen como herramientas novedosas para la investigación simultánea del mecanismo de inhibición de la corrosión y la evaluación durante el desempeño de la aleación. Los resultados se comparan con los obtenidos a partir de la espectroscopía de impedancia compleja.

En esta tesis se han desarrollado dos sistemas diferentes de protección para la sustitución de los recubrimientos que contienen cromo (CCC o CCA): recubrimientos híbridos orgánicos-inorgánicos, que combinan efecto barrera e inhibición debida a las sales de cerio, y recubrimientos vítreos de Ce_xO_y , capaces de proveer de protección activa frente a la corrosión a las aleaciones de aluminio y magnesio.

Los recubrimientos desarrollados sobre sustratos de aluminio se basan en recubrimientos híbridos de sílice-metacrilato dopados con cerio obtenidos por sol-gel. Estas capas combinan las propiedades barrera, para retrasar la penetración de los agentes corrosivos, con propiedades de inhibición, para evitar la evolución del proceso de corrosión debido a la presencia de poros, grietas o defectos. Los recubrimientos elaborados con tetraetilortosilicato (TEOS), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (MPS) proporcionan poca funcionalidad como barrera debido al bajo grado de entrecruzamiento en la estructura y su alta naturaleza hidrofílica. La incorporación de iones de cerio en los soles origina mayor cantidad de defectos debido a la alteración de la estructura, dando como resultado la reducción de la funcionalidad de los recubrimientos como barrera, pero proporcionando un efecto de auto-reparación por la precipitación de óxidos/hidróxidos

de cerio. El aumento del módulo de impedancia a 0,01 Hz con el tiempo de inmersión es una señal del mecanismo de inhibición del cerio, no observado en los recubrimientos sin cerio.

Varias modificaciones de estos recubrimientos, como la eliminación del HEMA, y la incorporación de una suspensión de sílice comercial y un agente de entrecruzamiento como el etilenglicol dimetacrilato (EGDMA), produce un aumento de la reticulación y la densidad de las capas mejorando significativamente la funcionalidad como barrera. Sin embargo, la mejor forma de potenciar la funcionalidad barrera y el efecto de auto-reparación es desarrollar un sistema que combine tres capas. La capa externa y la que se encuentra en contacto con el sustrato metálico, sin cerio, proporcionan efecto barrera, mientras que la capa intermedia que contiene cerio proporciona el efecto de auto-reparación. Los resultados muestran un buen comportamiento frente a la corrosión con claras señales de protección activa tras tiempos de inmersión de 3000 horas en soluciones de NaCl.

El comportamiento frente a la corrosión de estos sistemas se ha estudiado mediante técnicas electroquímicas, principalmente Espectroscopia de Impedancia compleja (EIC), que permiten explicar los mecanismos de corrosión y protección mediante el ajuste a circuitos equivalentes. Los mejores sistemas se escalaron a volúmenes de 5 L y fueron depositados por pulverización automática sobre demostradores industriales.

Por último, se presenta un nuevo tipo de recubrimiento vítreo de óxido de cerio, desarrollado a partir de nitrato de cerio y el uso de diferentes complejantes (ácido cítrico, ácido acético, dietanoamina, etc.). Estos soles se escalaron y depositaron tanto por inmersión como por pulverización automática sobre aleaciones de aluminio y magnesio para producir recubrimientos uniformes y adherentes con estructuras amorfas (Ce_xO_y). Se llevaron a cabo ensayos electroquímicos y normalizados (niebla salina, prueba de corrosión filiforme, inmersión-emersión alterna, adherencia en relieve y ensayo de flexión en T) para estudiar el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos vítreos de óxido de cerio. Los ensayos electroquímicos confirman el comportamiento de protección activa del cerio a través del bloqueo o reparación de los defectos. Los recubrimientos proporcionan excelentes propiedades de protección frente a la corrosión, con una buena adhesión a las capas de imprimaciones y pinturas que cumplen los requisitos industriales más exigentes.

ABSTRACT

Aluminium, magnesium and their alloys present good mechanical properties, high conductivity and easy machining, but suffer localised corrosion when they are exposed to aggressive environments limiting their applications. High strength aluminium alloys contain a variety of alloying elements to promote the generation of multiphase alloy systems after appropriate thermo-mechanical treatments. For such alloys, micro-galvanic coupling between different metallurgical phases in the presence of aggressive environments increases susceptibility to localised corrosion. Thus, active protection is strongly necessary to prevent the corrosion as well as any minor damage incurred in service. At present, the most efficient protection systems are chromium based coatings, like Chromium Conversion Coatings (CCC) and Chromium Acid Anodised (CAA), which offer a self-healing protection. However, chromates are considered as potential lung carcinogen responsible for DNA damage and make them environmentally hostile. A lot of research has been focused on the use of rare-earth metal compounds as alternative for chromates. Cerium accomplishes the requirements for alternative corrosion inhibitors: the ions form insoluble hydroxides, which enable them to be used as cathodic inhibitors; they have a low toxicity and are relatively abundant in nature.

In this PhD thesis it was evaluated the corrosion inhibition due to cerium ions when added to the electrolyte as well as the corrosion protection related to the inhibition action of the cerium ions incorporated in protective coatings. A split-cell technique and image-assisted electrochemical noise analysis, which provide minimal perturbation of the freely corroding system and good time resolution, are proposed as a tool for simultaneous investigation of the corrosion inhibition mechanism and assessment of performance. The results obtained are compared with those coming from electrochemical impedance spectroscopy, disclosing the advantages of these techniques in the evaluation of inhibitor performance.

In this thesis we have developed two different protecting systems for substituting chromate containing coatings (CCC or CCA): hybrid inorganic-organic coatings combining barrier effect and inhibition due to cerium salts, and pure glass-like Ce_xO_y coatings, able to provide active corrosion protection to aluminium and magnesium alloys.

The hybrid coatings developed onto aluminium substrates are based on cerium doped silica-methacrylate hybrid sol-gel coatings. These coatings combine barrier properties to delay the penetration of the corrosive agents with inhibition properties to hinder the corrosion process produced by the presence of pores, cracks or scratches. The coatings prepared using tetraethylorthosilicate (TEOS), 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) provide small barrier functionality because of the low degree of cross-linking in the structure and the high hydrophilic nature. The incorporation of cerium ions in the sols originates the increase of defect concentration due to the disruption of the structure, reducing the barrier functionality of the coatings, but providing self-healing effect by precipitation of cerium oxides/hydroxides. Another signal of this inhibition mechanism is the increase of the impedance modulus at 0.01 Hz with immersion time in NaCl solutions, contrary to that observed in coatings without cerium.

Several modifications of these coatings, as removal of HEMA, and the incorporation of a commercial silica suspension and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), produces an increase of the cross-linking and density of the films with a significant improvement of the barrier functionality. However, the best way to combine barrier functionality and self-healing effect in this system is to develop a three-layer system where the external coatings provide barrier effect while the intermediate one contains cerium able to supply self-healing behaviour. The results present a very good corrosion protecting behaviour with clear signals of self-healing effect after immersion times of 3000 h in NaCl solution.

The corrosion behaviour of these systems has been studied through electrochemical techniques, mainly EIS that permitted to explain the corrosion and protection mechanisms by modelling with equivalent circuits. The best resulting systems were scaled up to 5 L of sols that were deposited by automatic spray on industrial demonstrators and tested in the companies.

Finally, a new type of cerium glass-like coatings is reported, developed from cerium nitrate and using different complexing compounds (citric acid, acetic acid, diethano-amine, etc.). These sols were scaled up and deposited by immersion and automatic spray onto aluminium and magnesium alloys to produce uniform and adherent coatings with amorphous structures (Ce_xO_y). Electrochemical measurements and standard corrosion tests (neutral salt spray, filiform corrosion test, immersion emission test and adhesion on embossing and T-bend test) were performed to study the corrosion behaviour of cerium glass-like coatings on aluminium and magnesium alloys. Electrochemical tests confirm the active protecting behaviour by healing or blocking the defects by the corrosion inhibition species. Excellent corrosion protection is provided by these cerium glass-like coatings, with a well adherence to primers and paints, satisfying the most exigent industrial requirements.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCION

En este capítulo se presenta una revisión general de las características físico-químicas y de resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio y magnesio, haciendo un especial hincapié en su alta susceptibilidad a la corrosión en los medios donde desempeñan su servicio.

A continuación, se describe los principales mecanismos de protección frente a la corrosión, incluyendo las capas de conversión de cromo, consideradas los tratamientos estándar de protección de referencia en aeronáutica.

Finalmente, se detallan las alternativas actuales de protección a las capas de cromo, debido a los problemas medioambientales y de salud que producen. En este aspecto, se muestra una amplia revisión de los recubrimientos obtenidos por sol-gel, objetivo principal de esta tesis, desde los inorgánicos puros sinterizados a altas temperaturas, hasta los híbridos orgánico-inorgánico tratados por debajo de 200 °C.

1.1. ALEACIONES DE ALUMINIO

El aluminio se ha convertido y en poco menos de un siglo^[1] en el segundo metal más utilizado en el mundo después del acero. El aluminio y sus aleaciones representan una de las principales elecciones para diseñadores, arquitectos e ingenieros, que buscan un material que combine la funcionalidad y la rentabilidad con visión de futuro y de diseño, Figura 1.1. Algunas propiedades interesantes de las aleaciones de aluminio son una alta conductividad eléctrica y térmica, especialmente en relación con bajo peso específico, alta ductilidad y bajo costo de mecanización ^[1]. Así, la amplia gama de sus aleaciones ha dado origen a productos diseñados para todos los ámbitos de la vida moderna y con aplicaciones muy específicas.



Figura 1.1. Aplicaciones de aleaciones de aluminio en varias industrias

Con relación a los metales aleantes, los más empleados son el cobre, silicio, cinc, níquel, hierro, titanio, cromo y cobalto, cuya proporción total en las aleaciones no sobrepasa el 15%. La clasificación de las aleaciones de aluminio se basa en la notación definida por la ANSI (*de su acrónimo en inglés*:

American National Standards Institute, estándar H35.1)^[2], constituida de una serie de cuatro dígitos. El primer dígito indica el elemento aleante dominante en la aleación. El segundo dígito indica la modificación de la aleación original o los límites de impurezas. Los dos últimos dígitos en la serie 1xxx, indican el porcentaje mínimo de aluminio sobre el 99%; y en las otras aleaciones estos dígitos son usados para identificar aleaciones diferentes dentro de una misma serie. La Tabla 1.1 recoge la clasificación de las aleaciones de aluminio según su elemento aleante y las características de las propiedades del material^[2a].

Tabla 1.1. Clasificación de las Aleaciones de Aluminio

Serie	Elemento Aleante Principal	Características
1xxx	Aluminio 99%	- Presenta un buen compromiso entre resistencia mecánica, capacidad para la deformación plástica y apariencia decorativa
2xxx	Cobre	- Aleación endurecible por envejecimiento - Buenas propiedades mecánicas - Baja resistencia a la corrosión - Baja conductividad eléctrica - Fácil mecanizado - Buena resistencia a la fluencia - Difícil proceso de soldadura - Conformado con temple suaves - Aplicación de tratamientos superficiales
3xxx	Manganeso	- Aleaciones endurecibles por deformación - Buenas propiedades mecánicas - Fácil mecanizado - Buena resistencia a la corrosión
4xxx	Silicio	- Aleación endurecible por envejecimiento cuando contiene entre un 0,3-0,6% de magnesio - Mejora del colado - Dificultad de mecanizado - Aleaciones soldables - Buena resistencia a la corrosión de las aleaciones sin cobre
5xxx	Magnesio	- Aleación endurecible por deformación - Buenas propiedades mecánicas - Buena resistencia a la corrosión - Aleaciones soldables - Aplicación de tratamientos superficiales
6xxx	Magnesio y Silicio	- Aleación endurecible por envejecimiento - Buenas propiedades mecánicas - Buena capacidad a la extrusión - Muy buena resistencia a la corrosión - Idónea para tratamientos superficiales
7xxx	Zinc	- Buenas propiedades mecánicas - Aleaciones soldables, si no se añade cobre - Baja resistencia a la corrosión
8xxx	Litio	- Incluyen el desarrollo de aleaciones nuevas base aluminio con Li, destacan: 8090, 8091 y 8093 - Aleación endurecible por envejecimiento - Reducción de la densidad, cerca del 10% menor con respecto a otras aleaciones de aluminio - Resistente al crecimiento de fisuras bajo condiciones de fatiga.

Adicionalmente, otras designaciones, separadas por un guión, pueden figurar después de los citados dígitos para especificar el grado de endurecimiento o el tratamiento térmico^[3].

Designaciones del grado de endurecimiento

- F** Tal como se fabricó. Sin control sobre el grado del endurecimiento por deformación, sin indicar ningún valor límite de propiedades mecánicas.
- O** Recocido y recristalizado. Endurecimiento con mínima resistencia y máxima ductilidad.
- H** Endurecimiento por deformación. Esta designación se aplica a materiales que se trabajan en frío después de los procesos de recocido (deformación plástica de la aleación) o a una combinación de trabajo en frío y parcial recocido con el fin de asegurar las propiedades mecánicas.
- T** Tratado térmicamente para producir endurecimientos estables además de F u O. Dentro de esta designación aparecen los siguientes tratamientos térmicos:
- **T1** Envejecimiento natural. El producto se enfría desde un proceso de moldeo a altas temperaturas y se envejece de modo natural hasta una condición estable.
 - **T2** Tratamiento sólo de recocido.
 - **T3** Tratamiento térmico en solución, trabajado en frío y envejecimiento natural hasta una condición estable.
 - **T4** Tratamiento térmico en solución y envejecimiento natural hasta una condición estable.
 - **T5** Enfriado desde el proceso de moldeo a altas temperaturas y envejecimiento artificial.
 - **T6** Tratamiento térmico en solución y envejecimiento artificial.
 - **T7** Tratamiento térmico en solución y estabilizado.
 - **T8** Tratamiento térmico en solución, trabajado en frío y envejecimiento artificial.

Las aleaciones de aluminio de las series 1xxx, 3xxx y 5xxx no son tratables térmicamente y solamente se pueden trabajar en frío para aumentar su resistencia, al contrario de las otras series en donde el reforzamiento se hace por precipitación.

1.1.1. Reforzamiento mecánico por precipitación

El objetivo del reforzamiento por precipitación se logra cuando una dispersión homogénea de partículas precipitadas en una matriz de metal deformable. Las partículas precipitadas actúan como obstáculos al movimiento de las dislocaciones y, de este modo, refuerzan la aleación tratada térmicamente.

El proceso de reforzamiento puede explicarse tomando como referencia el diagrama de fases binario para el sistema Al-Cu mostrado en la Figura 1.2, donde α representa la solución sólida, es decir la composición a la temperatura a la cual los elementos aleantes están disueltos en el metal base sin formar fases separadas – punto B, en el diagrama –. En el diagrama α disminuye su solubilidad al descender en la temperatura.

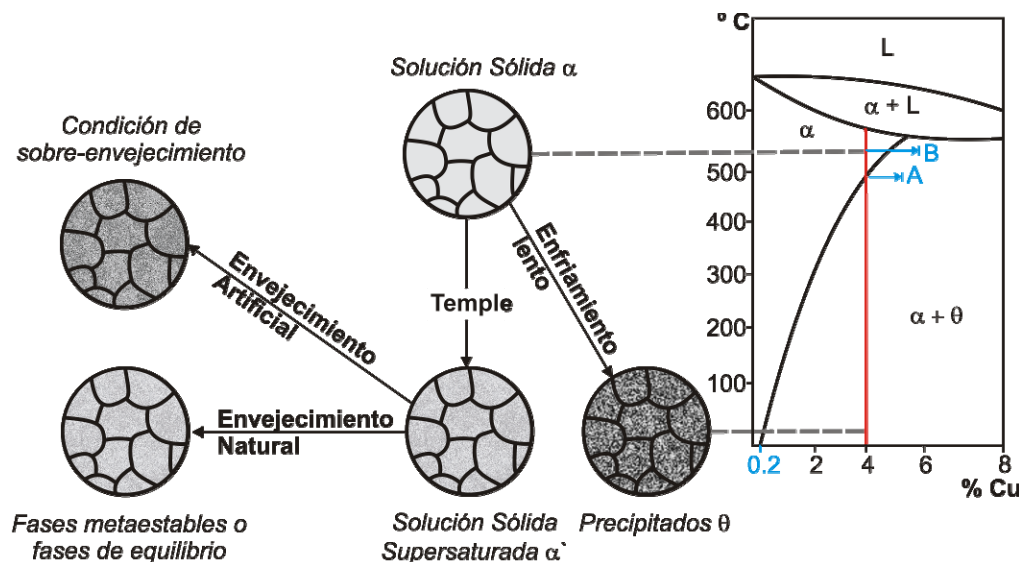


Figura 1.2. Diagrama de fase binario del sistema Al-Cu y esquema de la estructura formada durante el proceso de solubilización sólida de la composición α

Durante el proceso de reforzamiento se puede destacar tres etapas básicas:

- **Tratamiento térmico de la solución**, también llamado *solubilización*. Temperatura a la que se produce la solución sólida de la aleación (Punto B del diagrama de fases)

- **Temple**. Enfriamiento rápido de la muestra a una temperatura inferior, habitualmente usando agua para llegar a la temperatura ambiente. La estructura de la aleación después del temple por agua es una solución sólida supersaturada, correspondiente a la fase α' en el diagrama de fases, y donde se intenta llegar a la máxima cantidad de cobre disuelto en la matriz de aluminio. Un enfriamiento lento de la aleación conduciría a una precipitación de la fase θ , CuAl_2 , que fragiliza la aleación, Figura 1.2.

- **Envejecimiento**. Para la formación de un precipitado finamente disperso es necesario un envejecimiento de la aleación tratada térmicamente y templada, cuyo objetivo es el reforzamiento por precipitación. El precipitado fino impide el movimiento de las dislocaciones durante la deformación, forzando a que éstas pasen a través de las partículas de precipitado cortándolas o rodeándolas. La aleación resulta reforzada mediante esta restricción del movimiento de las dislocaciones.

El envejecimiento de la aleación a temperatura ambiente se denomina *envejecimiento natural*, mientras que al envejecimiento a elevadas temperaturas se denomina *envejecimiento artificial*. La mayoría de las aleaciones requieren envejecimiento artificial y la temperatura de envejecimiento se

encuentra habitualmente entre el 15 y el 25% de la diferencia entre la temperatura ambiente y la de tratamiento térmico de la solución.

Una aleación endurecida por precipitación en la condición de solución sólida supersaturada se encuentra en un estado de alta energía. Este estado es inestable y la aleación tiende a un estado de menor energía por la descomposición espontánea de la solución sólida supersaturada en fases metaestables o fases de equilibrio, Figura 1.2. La fuerza directriz para la precipitación de fases metaestables o fases de equilibrio es la disminución de la energía del sistema cuando se forman estas fases.

Cuando la solución sólida supersaturada de la aleación endurecida por precipitación se envejece a una temperatura relativamente baja, presenta una baja energía de activación, y conduce a agrupaciones de átomos segregados llamadas *zonas de precipitación o zonas GP (Guinier-Preston)*. A modo de ejemplo, en el caso del sistema binario Al-Cu de la Figura 1.2, dichas zonas serán regiones enriquecidas con una fase intermedia θ en una matriz de Al.

En un envejecimiento posterior –si la energía de activación disponible es suficiente porque la temperatura de envejecimiento sea suficientemente alta–, las zonas de precipitación son reemplazadas por un precipitado metaestable intermedio, aún más bajo.

El efecto del envejecimiento juega un papel muy importante sobre el reforzamiento de una aleación endurecible. En general, se representa por una curva donde se muestra la resistencia o la dureza frente al tiempo de envejecimiento a una temperatura determinada. En función del tiempo, se van formando las zonas de precipitación y su tamaño aumenta, haciendo la aleación más fuerte y dura, y menos dúctil. Cuando la temperatura de envejecimiento es suficientemente alta se puede conseguir la máxima resistencia asociada a la formación de un precipitado metaestable intermedio. Si el envejecimiento continúa, el precipitado intermedio sufre coalescencia y se vuelve más grueso, la aleación sobre-envejece y llega a ser más débil que en la condición anterior, Figura 1.2.

1.1.2. Composición química

La composición química de las aleaciones de aluminio incluye en general, tres tipos de componentes:

- **Elementos Aleantes**, elementos que están en mayor proporción en la aleación, representan entre el 1 al 7% de su peso total y definen las propiedades y características del material, Tabla 1.1.
- **Aditivos**, estos elementos están presentes en pequeñas cantidades, usualmente menos del 1% del peso total de la aleación. Se añaden para mejorar algunas propiedades tales como: templado, comportamiento a la recrystalización y soldabilidad. Aditivos típicos son el Cr, Mn, Zr y Ti.
- **Impurezas**: estos son elementos presentes y que no han podido eliminarse completamente durante la producción de la aleación.

La Tabla 1.2 muestra la composición química de algunas de las aleaciones de aluminio ampliamente estudiadas y con varias aplicaciones industriales ^[2b, 4].

Tabla 1.2. Composición química (% en peso) de algunas aleaciones de aluminio, en negrilla los elementos aleantes principales

Elemento	AA2024	AA7075	AA5083	AA3105
Cobre	3,8 – 4,9	1.2 – 2	0.1	0.44
Silicio	0,5	0.4	0.4	0.3
Hierro	0,5	0.5	0.4	0.55 – 0.6
Manganeso	0,3 – 0,9	0,3	0,4 – 1,0	0,4 – 0, 6
Magnesio	1,2 – 1,8	2,1 – 2,9	4,0 – 4,9	0,35 – 0, 44
Zinc	0,25	5,1 – 6,1	0,25	0,025
Titanio	0,15	0,2	0,20	0,018
Plomo	0,12	-	-	-
Cromo	0,1	0,18 – 0,28	0,05 – 0,25	0,022
Otros	0,05 – 0,15	0,05 – 0,15	0,1	0,05-0,1

Las aleaciones AA2024 y AA7075 se usan ampliamente en la industria aeronáutica como parte del material estructural de fuselaje, puertas y alas (superiores e inferiores) de los aviones, la AA5083, extendida en aplicaciones marítimas y la AA3105 usada como material estructural en la industria de la construcción.

En composiciones como la AA2024, el cobre es responsable de endurecer el aluminio y de otorgar sus propiedades mecánicas excepcionales, al tiempo que se mantienen la buena maquinabilidad y bajo peso específico que posee el aluminio. La solubilidad del cobre en el aluminio varía del 0,45 % a 300 °C hasta 5,7% a 547 °C ^[5].

1.1.3. Procesos de corrosión

La microestructura de las aleaciones de aluminio juega un papel muy importante en los procesos de corrosión. Los elementos aleantes distribuidos en la matriz de aluminio pueden generar una microestructura con tres tipos de micro-constituyentes:

- **Los intermetálicos o partículas constituyentes**, con tamaños entre 1 – 20 µm. Distribuidos inhomogéneamente a lo largo de la microestructura de la aleación. Después de su formación en celdas o estructuras dendríticas, los intermetálicos se fracturan y alinean dependiendo de la dirección de difusión o laminación de la aleación.
- **Partículas de tamaño sub-micrométrico**, entre 0,05 – 0,5 µm. Formadas durante la homogenización de los lingotes, debido a la reacción de los aditivos con los elementos aleantes. Pueden afectar las propiedades mecánicas por que participan en los movimientos de las dislocaciones.

- **Precipitados finos**, con tamaños entre 1 – 100 nm. Pueden clasificarse en tres diferentes tipos: *zonas GP*, *precipitados metaestables* y *fases de equilibrio*. Las dos primeras determinan el grado de endurecimiento mecánico en las aleaciones de aluminio. Las zonas GP son aglomerados finos de átomos que provienen del soluto de la solución sólida, están finamente distribuidos en la matriz de aluminio (algunos con estructura cristalina), condicionan fuertemente el tiempo de envejecimiento de la aleación. Los precipitados metaestables son coherentes o parcialmente coherentes con la matriz (una o más interfases con la matriz, con la misma estructura cristalina que la matriz). Las fases en equilibrio presentan un tamaño superior a las zonas GP y los precipitados metaestables, y son incoherentes con la matriz.

Todo el conjunto de micro-constituyentes pueden generar celdas galvánicas por la diferencia de potencial respecto a la matriz de aluminio, produciendo corrosión localizada. La Tabla 1.3 muestra el potencial de la solución sólida en aleaciones de aluminio y de algunos de sus micro-constituyentes con respecto al electrodo de calomelanos en solución acuosa de 53gL^{-1} NaCl y 3gL^{-1} H_2O_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$ [6].

Tabla 1.3. Potenciales de la solución sólida en aleaciones de aluminio y de algunos de sus micro-constituyentes

Solución sólida o micro-constituyentes	Potencial (V)
Mg_5Al_8	– 1,24
Solución sólida, Al-Zn-Mg (4% MgZn_2)	– 1,07
MgZn_2	– 1,05
Al_2CuMg	– 1,00
Solución sólida, Al – 5%Mg	– 0,88
MnAl_6	– 0,85
Aluminio (99,95%)	– 0,85
Solución sólida Al-Mg-Si (1% Mg_2Si)	– 0,83
Solución sólida Al – 1% Si	– 0,81
Solución sólida sobresaturada Al – 2% Cu	– 0,75
Solución sólida sobresaturada Al – 4% Cu	– 0,69
Al_3Fe	– 0,56
Al_2Cu	– 0,53
Al_3Ni	– 0,52
Si	– 0,26

En el caso de la aleación AA2024 después de su reforzamiento mecánico, los intermetálicos se pueden clasificar en tres categorías: Al-Cu, Al-Cu-Mg y Al-Cu-Fe-Mn [7]. Generalmente, los intermetálicos que contienen Al-Cu y Al-Cu-Mg corresponden a partículas de Al_2Cu (*fase θ*) y Al_2CuMg (*fase S*), respectivamente. Por otro lado, las composiciones de los intermetálicos que contienen Al-Cu-Fe-Mn son más difíciles de diferenciar, ya que existen varias fases químicas que son cinética y termodinámicamente posibles: $\text{Al}_6(\text{Cu,Fe,Mn})$, $\text{Al}_7\text{Fe}_2\text{Cu}$, $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$ y $(\text{Al,Cu})_6\text{Mn}$, y en algunos casos se encuentran enriquecidas en silicio [7-8].

Este tipo de partículas dispersas en la matriz son responsables de la corrosión localizada, el principal tipo de corrosión en esta aleación. La corrosión se define habitualmente como la destrucción o deterioro de un material, provocado por su reacción con el medio ambiente. En los metales involucra la oxidación anódica del mismo y la reducción catódica de las especies oxidantes ^[9]. La corrosión es un fenómeno espontáneo que se produce siempre con liberación de energía. Analizado desde un punto de vista termodinámico electroquímico, el metal siempre tiende a retornar al estado primitivo o de mínima energía. Cuanto mayor es la cantidad de energía libre liberada en la reacción de oxidación, mayor es la tendencia a experimentar la corrosión ^[10].

La corrosión localizada puede desarrollarse a través de diferentes mecanismos, dando lugar a diversos tipos de corrosión como son la corrosión por picadura, por rendija, galvánica y filiforme, dependiendo siempre del medio y de las condiciones de uso en los cuales el material está desempeñando su servicio. A continuación se comentan con más detalle cada una de ellas.

1.1.3.1. Corrosión por picadura

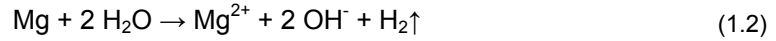
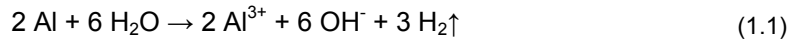
Esta forma de corrosión localizada se caracteriza por la formación de cavidades de formas irregulares en la superficie del metal. Su diámetro y profundidad dependen de varios parámetros relacionados con el metal, el medio y las condiciones de servicio. Para explicar el proceso de corrosión por picadura, utiliza el aluminio AA2024. El aluminio sufre corrosión por picadura en medios con un pH cercano a la neutralidad, que básicamente cubre todos los entornos naturales como el agua superficial, agua de mar y el aire húmedo ^[2a]. Al igual que todos los metales pasivables, el aluminio es propenso a la corrosión localizada causada por una rotura local de su película pasiva. Esto se traduce en un punto donde la corrosión puede propagarse, siempre que las condiciones sean favorables. Los mecanismos electroquímicos de la corrosión por picaduras son muy complejos ^[11]. En general puede describirse a través de un proceso de dos etapas: iniciación y propagación.

1.1.3.1.1. Etapa de iniciación

Es conocido que la corrosión por picadura se desarrolla rápidamente en presencia de cloruros. Los iones cloruro Cl^- son absorbidos en la película del óxido natural ^[12], seguido por la ruptura de la película en los puntos débiles, con la formación de microfisuras de unos pocos nanómetros de ancho. Muchas picaduras se inician a tiempos muy cortos y la mayoría se detienen después de unos días. Los estudios de polarización han demostrado que cuando las picaduras dejan de crecer, éstas se han repasivado. Cuando el metal está polarizado, estos sitios pasivados no se activan nuevamente, pero pueden producirse nuevas picaduras.

Diversos trabajos ^[13] explican el mecanismo de la corrosión por picaduras del AA2024 en un medio que contiene cloruros clarificando detalles de este proceso. Los iones cloruro atacan la película de óxido pasivo en los lugares débiles, que son zonas donde la capa de óxido natural es más delgada, y que corresponden a los intermetálicos de la fase S, con menor contenido en aluminio (Figura 1.3a) ^[14]. La disolución del magnesio y el aluminio de las partículas origina un enriquecimiento

en cobre (Figura 1.3b). El agua reacciona con el magnesio y el aluminio según las siguientes reacciones:



Simultáneamente tiene lugar el comienzo de la deposición de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en zonas de superficie próximas a la picadura (Figura 1.3c). El progresivo enriquecimiento del intermetálico en cobre lo convierte en un buen cátodo para la reducción de oxígeno que promueve la disolución de la matriz de la aleación circundante y la propagación de la picadura (Figura 1.3d). Un balance entre la disolución y la transferencia de masa en el electrolito controla el mecanismo de la propagación de la picadura.

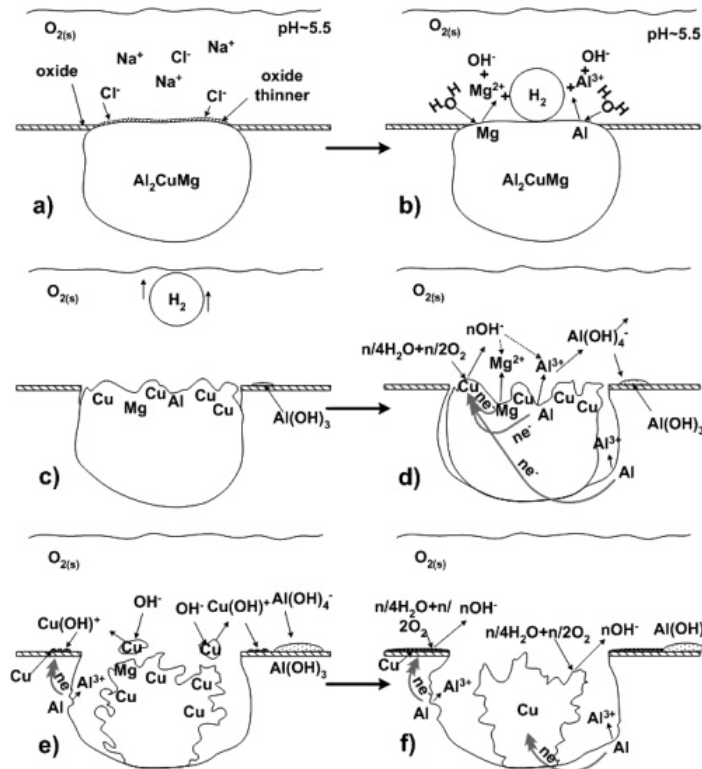


Figura 1.3. Mecanismo de la corrosión por picadura ^[8a]

1.1.3.1.1. Etapa de propagación

Cuando el ánodo es estable y está localizado, la corrosión va originando una cavidad cada vez más profunda, y entonces se produce la propagación de la picadura. La formación de los grupos hidroxilo OH^- junto al consumo de los iones H^+ aumentan el efecto local y generan un exceso de iones OH^- , alcalinizando el medio. Las burbujas de gases, claramente visibles en la etapa inicial del proceso de corrosión durante el inicio de la picadura, se corresponden con la evolución de hidrógeno. La reacción redox de reducción de iones de hidrógeno es la más favorable al compararla con otras

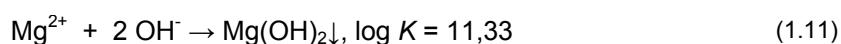
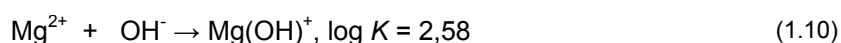
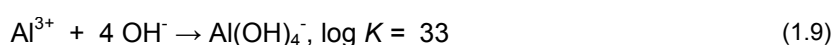
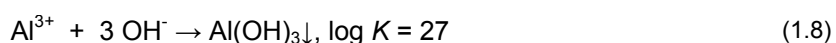
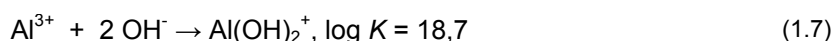
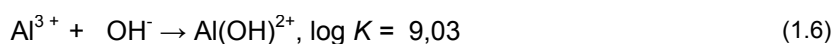
reacciones electroquímicas al inicio del proceso de corrosión ^[15]. Al avanzar la corrosión, los cátodos enriquecidos en cobre favorecen la reacción de reducción de oxígeno:



El incremento local de pH alrededor de las partículas de la fase S así como el enriquecimiento de cobre en la superficie favorecen esta reacción. Las burbujas de hidrógeno desaparecen de la superficie de la aleación, y se inicia una disolución electroquímica. Simultáneamente, la oxidación de magnesio y aluminio ocurre en las partes anódicas de la fase S:



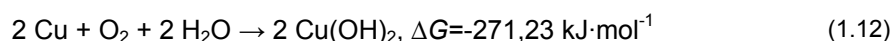
La disolución de aluminio y magnesio conduce a un mayor enriquecimiento en cobre, originando una porosidad cada vez mayor en el intermetálico. Un incremento adicional del pH ocurre debido a la reacción catódica (*Ecuación 1.3*) en la superficie del intermetálico, originando un gradiente de iones OH^- entre el seno de la solución y la superficie de las partículas intermetálicas. Los cationes de aluminio y magnesio pueden reaccionar con iones hidroxilo formando sedimentos de hidróxidos insolubles o solubles dependiendo del valor de pH:



La solubilidad de las especies de aluminio en soluciones acuosas son relativamente altas debido a la posibilidad de formación de complejos solubles en condiciones ácidas y básicas. Si los iones de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ alcanzan zonas en la solución con pH menores (alrededor de 8), los aniones se transforman en $\text{Al}(\text{OH})_3$ insoluble, el estado termodinámicamente más estable en tales condiciones. Así, el hidróxido de aluminio forma un depósito a una cierta distancia de los intermetálicos activos. La extensión de la corrosión conduce a la formación de un hidróxido que cubre la picadura activa. A valores de pH más bajos, sobre la periferia de los sedimentos de hidróxidos, se pueden formar

hidroxicloruros de aluminio. Los cationes de magnesio pueden también precipitar en forma de sedimentos de hidróxido; sin embargo, la mayor parte del magnesio está en solución debido a la alta solubilidad de su hidróxido y a su bajo contenido en la aleación.

La disolución electroquímica de magnesio y aluminio conduce a la formación de una estructura porosa de partículas de cobre interconectadas. Cuando el cuello entre una partícula de cobre y el precipitado se rompe, la partícula pierde el contacto eléctrico con la aleación ^[16]. Entonces, la reacción química de la oxidación del cobre con el oxígeno es termodinámicamente posible a través de la siguiente reacción:



Los iones de cobre son reducidos otra vez a cobre metálico cuando entran en contacto con la superficie de la aleación de aluminio o con el cobre remanente formado después de la pérdida de Al y Mg, como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.3e y 1.3f. La formación de complejos basados en cloruro puede también ayudar a la disolución de partículas de cobre cuando se redepositan en la superficie de la aleación, alrededor de las picaduras, formando una película catódica delgada. Esta capa puede jugar el papel de cátodo adicional acelerando el proceso anódico de la disolución de aluminio desde la fase S hasta los alrededores de la matriz de la aleación. El proceso de corrosión localizada se transforma en autocatalítico. Por tanto, la redeposición del cobre parece ser un factor muy importante, responsable de la propagación rápida de las picaduras alrededor de los intermetálicos.

Yasakau y col. ^[8a] demostraron que la disolución de los intermetálicos más pequeños sigue una ley de cinética lineal, partiendo de un estado estacionario en el periodo inicial de la inmersión debido a un balance entre el proceso Faradaico y la difusión de los reactivos y productos de corrosión.

La corrosión por picadura es una de las formas más destructivas de corrosión ya que es difícil de detectar. En algunos casos, la perforación de la estructura puede ocurrir con sólo una pequeña pérdida de masa que puede resultar en rupturas catastróficas.

1.1.3.2. Corrosión por rendijas o resquicios

Este tipo de corrosión se da cuando pequeñas cantidades de electrolito quedan estancadas en una rendija, defecto superficial o entre el sustrato y algún objeto que esté localizado sobre la superficie metálica, es decir, siempre que se den condiciones de estancamiento. Al igual que en la corrosión por picadura, el desarrollo del ataque asocia con un gradiente de concentración de algunas especies entre el área de las zonas anódicas y zonas catódicas. Así, la reacción se refuerza en ambientes que contienen cloro ^[10].

1.1.3.3. Corrosión galvánica, corrosión selectiva y corrosión intergranular

Estos tipos de corrosión se deben a las diferencias de potencial electroquímico entre el material y las diferentes fases (intermetálicos) presentes. La corrosión galvánica se produce cuando dos metales de diferente potencial electroquímico entran en contacto con una solución electrolítica. El metal menos noble se disolverá en la solución. La nobleza de un metal se asocia a su posición en la serie galvánica. El metal más noble actúa como cátodo, mientras que el menos noble será el ánodo. La corrosión selectiva se origina debido a la diferencia de potencial entre las microestructuras de las fases presentes en la aleación. La fase menos noble es la primera en corroerse. La corrosión intergranular tiene lugar en los bordes de grano del metal, ya que son zonas más propensas a la acumulación de impurezas y/o segregaciones, así como al enriquecimiento o empobrecimiento en uno de los aleantes. El resultado de este tipo de corrosión supone una pérdida de resistencia a la fractura y de ductilidad del material. Se trata de una corrosión muy rápida, que penetra profundamente en el metal y que, en algunos casos, produce daños catastróficos. Se presenta cuando el borde de grano es anódico respecto al área externa catódica, que constituye la matriz metálica ^[10].

1.1.3.4. Corrosión filiforme

Es un tipo especial de corrosión por rendijas que ocurre en presencia de películas protectoras. Se desarrolla en forma de canales sobre el metal base a lo largo de una dirección característica. El desarrollo de productos de corrosión se hace visible como una rugosidad en el recubrimiento que reproduce la geometría de los productos de corrosión ^[10]. La causa del inicio suele ser un defecto del recubrimiento orgánico, bien mecánico o químico. El factor crítico ambiental para la corrosión filiforme es la humedad.

A través de los defectos de recubrimientos híbridos o pinturas, el agua y las especies agresivas llegan a la capa de alúmina pasiva, y causan una ruptura, atacando el aluminio. En esta situación, el transporte de oxígeno ocurre preferentemente a través de los productos de corrosión, y se crea una celda de aireación diferencial, con reducción de oxígeno en el centro del defecto y disolución de aluminio en los bordes. Una vez que la celda de aireación diferencial se ha creado, la corrosión se propaga por debajo del recubrimiento, y pasa de una forma circular a una forma unidireccional, dando lugar a filamentos.

1.2. ALEACIONES DE MAGNESIO

El magnesio es un material muy ligero ($d = 1,74 \text{ g/cm}^3$) y compite con el aluminio ($d = 2,70 \text{ g/cm}^3$) en aplicaciones que requieren metales de baja densidad ^[3]. La creciente utilización de aleaciones ligeras en sectores de alta tecnología y para materiales de construcción, con el objetivo de reducir la masa y aumentar el ahorro de energía ha puesto el magnesio en un lugar preferente. Las áreas típicas de aplicación incluyen la fabricación de vehículos, la aeronáutica y el sector espacial, junto con la ingeniería mecánica y eléctrica.

Las aleaciones de magnesio se designan generalmente por dos letras mayúsculas, seguidas por dos o tres números. Las letras representan los dos elementos aleantes principales de la aleación. El primer número indica el porcentaje en peso del elemento con mayor concentración y el segundo el porcentaje en peso del elemento de la segunda letra. Algunas de las letras que se utilizan para indicar los elementos aleantes del magnesio son:

A: Aluminio	K: Circonio	Q: Plata
E: Tierras raras	L: Litio	S: Silicio
H: Torio	M: Manganeso	Z: Cinc

Por ejemplo, la aleación de magnesio AZ31B contiene 3% de aluminio (código de letra A) y 1% de cinc. Si una letra A, B, etc., sigue a los números, implica una modificación A, B, etc., de la aleación.

1.2.1 Procesos de corrosión

Las aleaciones de magnesio poseen la ventaja de una densidad reducida a la vez que ofrecen mejores propiedades mecánicas y físicas respecto a otras aleaciones ligeras. Sin embargo, sus características químicas y estructurales las hacen altamente susceptibles a la corrosión. De hecho, la existencia de condiciones ambientales desfavorables y de contaminantes atmosféricos como el SO_2 afectan a sus propiedades de forma considerable. Por ello, la utilización de las aleaciones de magnesio ha estado bastante restringida hasta este momento.

Tabla 1.4. Serie Electroquímica de algunos elementos

Elemento	Potencial, Voltios	Actividad Relativa
Litio	-3,04	
Magnesio	-2,38	
Aluminio	-1,66	
Manganeso	-1,03	
Cinc	-0,76	
Hierro	-0,44	
Cadmio	-0,42	
Níquel	-0,23	
Hidrógeno	0,0	
Cobre	0,34	
Plata	0,80	
Oro	1,42	
		Inerte

El problema no radica solamente en la corrosión del magnesio en un sentido general, sino también en las consecuencias de la corrosión galvánica. El magnesio posee el valor de potencial de

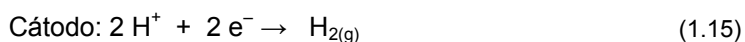
electronegatividad más alto de los metales y, en consecuencia, una gran tendencia a polarizarse anódicamente en soluciones salinas, Tabla 1.4.

Debido a esta posición activa en la serie, las aleaciones de magnesio se comportan como ánodos de sacrificio con otros metales y sufren un ataque galvánico significativo a menos que se tomen precauciones en la selección de los componentes. El control de la corrosión galvánica es básicamente un ejercicio de la ley de Ohm, que permite pocas opciones para limitar la corriente de corrosión como se ilustra en la siguiente ecuación ^[17]:

$$I(\text{cor}) = [E_{\text{p-c}} - E_{\text{p-Mg}}] / [R_e + R_m] \quad (1.13)$$

En donde $I(\text{cor})$ es la corriente de la corrosión galvánica, $E_{\text{p-c}}$ and $E_{\text{p-Mg}}$ son los potenciales de polarización química para el material catódico y el magnesio, respectivamente, R_e y R_m son las resistencias del electrolito y la resistencia en el contacto metal-metal entre el ánodo y el cátodo, respectivamente ^[17a].

Las reacciones químicas en el ánodo y en el cátodo son:



Las opciones para prevenir la corrosión galvánica son básicamente dos: minimizar la diferencia en potenciales químicos entre el magnesio y el material catódico o inhibir la celda galvánica químicamente. Aunque las aleaciones de magnesio muestran poca o ninguna tendencia a polarizarse anódicamente, un número de metales muestran significativa polarización catódica en pareja con el magnesio en ambientes de agua salada; por ejemplo, las aleaciones de aluminio, tales como 5056, 6061, 5052 y 6063. Cuando estas aleaciones se acoplan con aleaciones de magnesio sirven como cátodos pobres para la reducción de agua y sus potenciales se hacen más negativos, llegando a un valor cercano al de magnesio, que resulta en una corrosión reducida. Estas aleaciones de aluminio tienen contenidos bajos de cobre y hierro, que sirven para catalizar la reducción de agua si están presentes en niveles significativos.

1.3. SISTEMAS DE PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN

Los sistemas de protección efectivos contra la corrosión son un tema de importancia fundamental teniendo en cuenta la alta susceptibilidad de las aleaciones de aluminio y magnesio. Los sistemas más utilizados consisten en tratamientos que incluyen una limpieza superficial y un tratamiento de conversión, seguidos de la aplicación de un recubrimiento orgánico. En aplicaciones aeronáuticas, el recubrimiento orgánico suele estar compuesto por una imprimación y una capa de acabado. Generalmente, la imprimación suele ser una resina epoxi reticulada con aminas y pigmentada con inhibidores, mientras que la capa de acabado suele ser de poliuretano, poliéster o epoxi ^[18].

Antes del tratamiento de conversión es importante una superficie perfectamente limpia y libre de aceites, grasas, óxidos y otras impurezas. La eliminación de grasas o contaminaciones se denomina desengrasado, mientras que la remoción de óxidos se llama decapado. Los procesos de limpieza pueden implicar mecanismos físicos (uso de energía térmica o mecánica), y reacciones de disolución química de los óxidos a través de varias etapas de inmersión en medios ácidos o alcalinos ^[7].

Los tratamientos de conversión superficial en aleaciones ligeras se dividen en dos categorías principales: capas de conversión químicas y electroquímicas (o anódicas). Los primeros involucran el uso de soluciones químicas sin la aplicación de corriente externa, son de gran importancia industrial, y se utilizan sin pintura y como pre-tratamientos para recubrimientos orgánicos. Las capas de conversión electroquímica se realizan en un electrolito apropiado modificando propiedades, como resistencia a la corrosión, adhesión a las pinturas y resistencia al desgaste. Sin embargo, los tratamientos de anodizado pueden disminuir la resistencia a la fatiga, originando una pérdida prematura de los componentes de la aleación. En los siguientes apartados se detallan estos procesos.

1.3.1. Anodización

Uno de los métodos para aumentar la propiedades anticorrosivas de una aleación de aluminio consiste en aumentar el espesor del óxido superficial. La técnica electroquímica se denomina oxidación anódica o anodización, y consiste en colocar el aluminio como ánodo en una celda electrolítica, exponiéndolo a una diferencia de potencial. El recubrimiento de óxido formado durante el proceso de anodización se desarrolla sobre el metal, y si el proceso se efectúa correctamente el óxido recubre el aluminio con una capa altamente protectora y resistente a la corrosión. El baño electrolítico puede estar formado por diversos ácidos, pero el H_2SO_4 es el más habitual. Cambiando el electrolito y las condiciones de anodizado, tales como la densidad de corriente o la temperatura del baño, se pueden obtener óxidos con diferentes morfologías y una capa de óxido no soluble en el electrolito con porosidad definida. En este último caso, la porosidad puede ser utilizada para tratamientos de coloración ^[19]. La resistencia a la corrosión puede estar limitada por la presencia de elementos o impurezas y elementos aleantes, especialmente intermetálicos de cobre. De hecho, las fases intermetálicas Al-Cu pueden disolverse durante la anodización resultando en una reducción del espesor del óxido e incremento de su densidad ^[20]. El proceso final es el sellado de poros para

mejorar el comportamiento a la corrosión. La Figura 1.4 muestra la morfología de una capa de óxido superficial donde es posible identificar una capa barrera compacta y una capa porosa.

Durante el proceso de anodizado se generan gases, en particular O_2 , debido a la oxidación de iones O^{2-} que migran al interior de la capa, provocando una alta presión interna y reduciendo la eficiencia de crecimiento de la capa ^[21]. En ambientes marinos y de alta humedad, la protección de los recubrimientos orgánicos no es suficiente contra la corrosión filiforme, y el anodizado es la mejor vía para prevenir esta forma de la corrosión ^[22]. En condiciones industriales severas, una superficie anodizada puede reducir su espesor en aproximadamente 0,7 mm - 0,9 mm por año ^[22].

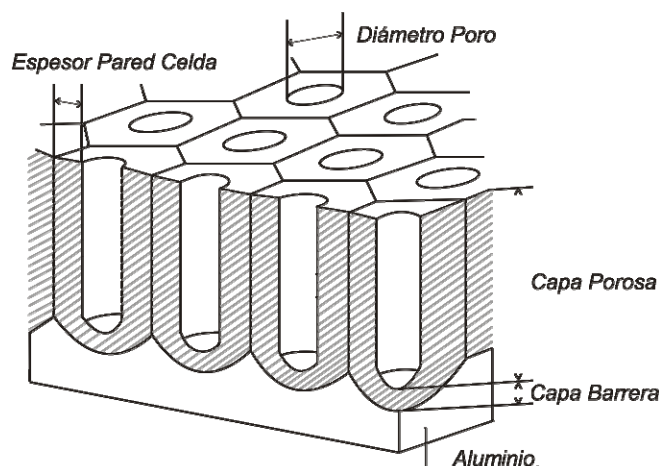
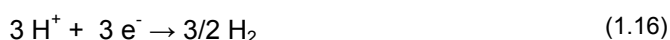


Figura 1.4. Morfología de una capa de óxido superficial de Al_2O_3

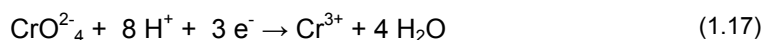
1.3.2. Capas de conversión de cromo (CCC)

La cromatación es un proceso de conversión química a través del cual se deposita una capa de óxido de cromo sobre un sustrato metálico. En este apartado, se describen a modo de ejemplo las reacciones que tienen lugar en aleaciones de base aluminio para describir el proceso de la cromatación. El proceso se realiza en ambientes ácidos; en general, las soluciones contienen ácido crómico, cromatos o dicromatos, con un valor de pH alrededor de 2. Inicialmente, sobre la superficie del metal inmerso en la solución se crean áreas de zonas anódicas y catódicas, donde se produce la disolución del metal y la liberación de moléculas de hidrógeno, respectivamente. Además, el cromo hexavalente Cr^{6+} , que es un oxidante fuerte, se reduce a cromo trivalente Cr^{3+} . En las zonas catódicas debido a la formación de H_2 , el pH aumenta y provoca la precipitación de los cromatos sobre la superficie metálica. Las principales reacciones que se desarrollan durante el proceso son ^[23]:

- La oxidación anódica de corrosión de aluminio, *ecuación 1.4*
- La reducción catódica del hidrógeno



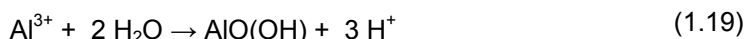
- La reducción de cromo de Cr^{6+} a Cr^{3+}



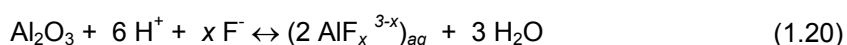
- La precipitación del cromato hidratado en el cátodo



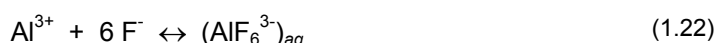
- La precipitación del hidróxido de aluminio en la proximidad de la zona catódica



La adición de especies fluoradas a la solución de cromatos es una condición necesaria para la formación de los recubrimientos de cromo, ya que éstas activan la superficie del aluminio, especialmente en soluciones ácidas, a través de la disolución química – parcial o completa – de la capa de óxido de aluminio natural durante los primeros segundos de inmersión y previenen la repasivación de la superficie formando complejos solubles con aluminio ^[24].



Goeminne y col. ^[25] han estudiado el papel que juegan las especies fluoradas en la nucleación y crecimiento de capas de conversión de cromatos y cromatos/fosfatos sobre aluminio. Encontraron que el aumento de la concentración de HF en baños de cromatos da lugar a una mayor activación de la superficie, originando recubrimientos más gruesos a tiempos de tratamiento similares sin fluoruros. Sin embargo, cuando la cantidad de HF excede a un cierto valor, el proceso es demasiado agresivo y la deposición del hidróxido de cromo no llega a tener lugar. Por otro lado, los compuestos fluorados no sólo participan en la activación inicial de la superficie sino que continúan afectando durante el proceso de crecimiento del recubrimiento. En efecto, debido al aumento de pH en las proximidades de la superficie causadas por las reacciones de reducción, tanto los iones cromato (Cr^{3+}) como los de aluminio (Al^{3+}) tienden a reaccionar con agua y formar hidróxidos. Sin embargo, la presencia de F^- inhibe estas reacciones, favoreciendo la formación de fluoruros de aluminio solubles:



Una vez que el proceso de revestimiento químico ha terminado, el recubrimiento de cromo se seca en horno o a temperatura ambiente para deshidratar la capa depositada. Estos recubrimientos presentan una excelente adherencia a la superficie y a los acabados superficiales y pinturas.

Además de servir como barrera contra la corrosión, la capa de óxido de cromo se caracteriza por la propiedad de reparación dinámica de los defectos, el denominado comportamiento auto-curado (*self-healing*). El modelo de *self-healing* para las capas de conversión base cromo asume que durante la exposición al ambiente agresivo las especies de Cr (VI) se lixivian desde el recubrimiento, y se difunden a la zona del defecto donde se está produciendo el proceso de corrosión, incrementa el pH dando lugar a su reducción a Cr(III), precipitando o absorbiéndose sobre las paredes de los defectos (Figura 1.5).

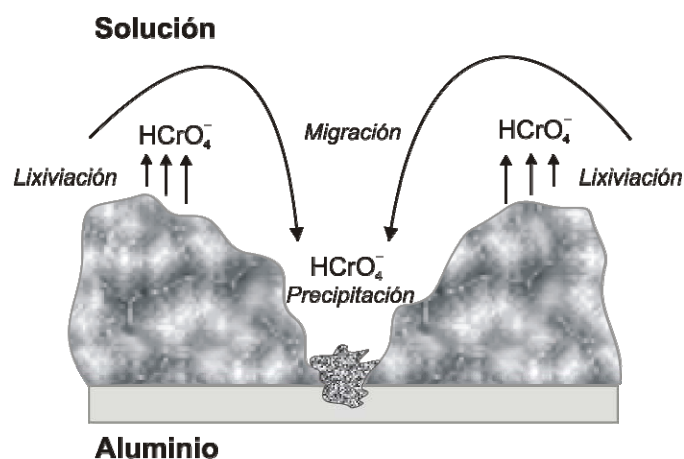


Figura 1.5. Esquema del proceso de self-healing de las capas de conversión de cromo

Las especies de Cr(VI) forman un óxido mixto fisi-adsorbido o quimi-adsorbido con el $\text{Al}(\text{OH})_3$, que evita un ataque posterior en ambientes agresivos e incrementa drásticamente la protección a la corrosión provista por la capa de conversión. El Cr(VI) a concentraciones bajas y pH menores a 6, se reduce a Cr(III) a través de la reacción (1.17), cerca o en el interior de la picadura. El valor del pH aumenta al consumirse protones, lo cual se refleja en la repasivación de las picaduras ^[26]. Adicionalmente, se produce la formación y precipitación de complejos de cloruro-cromo, reduciéndose la concentración de Cl^- y favoreciéndose la repasivación de la picadura. Por otro lado, la migración de las especies de Cr(VI) al lugar activo de la corrosión produce una disminución de carga en la superficie resultando en una adsorción mas baja de cloruro. El punto isoeléctrico corresponde al pH de carga cero de una superficie, en el cual las cargas positivas y negativas están compensadas. A pH menores que el punto isoeléctrico los grupos hidroxilos son protonados y la superficie adquiere una carga positiva, mientras que a pH mayores que el punto isoeléctrico los grupos hidroxilo se desprotonan y la superficie adquiere una carga negativa. Por tanto, en un ambiente con $\text{pH} < 9,5$ la superficie del óxido de aluminio está cargada positivamente y tiende a adsorber aniones.

A pesar de las excelentes características anticorrosivas de las CCC, su producción, transporte, almacenaje y aplicación en forma de baños de cromo hexavalente presentan un problema de alto riesgo, ya que los iones de Cr(VI) tiene numerosos efectos tóxicos: reacciones asmáticas y alergias en la piel, ulceraciones sobre la piel y en las membranas mucosas, cáncer de pulmón, etc ^[27]. Como consecuencia, el Parlamento Europeo impuso una fuerte reducción en la utilización del cromo a contenidos de 2 g/automóvil a partir de julio de 2003 y su total desaparición a partir de julio de 2007 en la industria automovilística.

En la actualidad, los tratamientos de conversión superficial, ya sean químicos o electroquímicos, basados en el uso de cromatos, son aún los más usados, en estructuras aeroespaciales, ya que son considerados referencia en cuanto a resistencia a la corrosión.

1.3.3. Sistemas alternativos a los cromatos

La necesidad de nuevos tratamientos que sustituyan a los basados en cromatos ha motivado un esfuerzo científico importante con el objetivo de evaluar sustancias y/o procesos que, mantengan las propiedades de inhibición de los cromatos, pero que no impliquen riesgos ambientales. Existen alternativas basadas en cromo trivalente, donde el mecanismo de protección es similar al del Cr(VI), formando hidróxidos y óxidos de cromo protectores en la superficie del aluminio. En estos tratamientos, y dado que el Cr(III) no tiene el poder oxidante del Cr(VI), se adicionan oxidantes como el ácido nítrico ^[28]. Por otro lado, en la bibliografía especializada se puede encontrar una amplia variedad de compuestos de distinta naturaleza y que inhiben los procesos de corrosión a través de diversos mecanismos. Dichos mecanismos permiten clasificar estos compuestos dependiendo de su capacidad para interrumpir o frenar los procesos de corrosión en zonas catódicas, anódicas o ambas.

1.3.3.1. Inhibidores pasivantes

Los inhibidores pasivantes causan un desplazamiento anódico del potencial de corrosión y fuerzan al sustrato metálico a mantenerse en el rango de potencial pasivo. Los aniones oxidantes como el cromato o vanadato ^[7, 29] trabajan en ausencia de oxígeno, mientras que los iones no oxidantes, como wolframato y fosfato, requieren oxígeno ^[30]. Debido a su fuerza oxidante, los molibdatos conducen a una reducción estable originando una capa pasivante protectora, y se utiliza intensamente en la industria, en acabados superficiales del acero, cinc, acero galvanizado, en el automóvil y fabricación de electrodomésticos. El mecanismo de pasivación propuesto consiste en una adsorción competitiva entre los iones de cloruro y molibdato seguido por reacciones redox ^[31]. C. B. Breslin y col. ^[32] han comparado el efecto de dos sales de sodio, de cromo ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y de molibdeno (Na_2MoO_4), sobre aleaciones de aluminio en una solución de NaCl. La eficiencia depende de la concentración, tamaño y solubilidad de los óxidos de molibdeno ^[33]. MoO_4^{2-} y Co^{2+} han demostrado ser efectivos para disminuir la reacción de reducción de oxígeno sobre AA2024 ^[34]. Otros inhibidores efectivos dentro de este grupo son los meta-vanadatos, donde las partículas de la fase S resultan protegidas y la corrosión decrece ^[35].

1.3.3.2. Inhibidores catódicos

Los inhibidores catódicos proveen un doble efecto, pueden disminuir la reacción catódica por sí mismos o precipitar en áreas catódicas para limitar la difusión de especies a esas áreas. La protección tiene lugar mediante la deposición local de óxidos e hidróxidos en las zonas catódicas correspondientes a las partículas intermetálicas, y está basada en el uso de elementos del grupo de tierras raras, como el lantano, cerio, neodimio o itrio.

Otra familia de tratamientos se basa en el uso de compuestos fluorados de titanio y circonio, que se depositan como hidróxidos y óxidos en zonas catódicas localizadas por efecto del incremento del pH. En estos tratamientos no se dan reacciones redox como en el caso del cromatado, y la deposición de los óxidos varía mucho con la aleación, ya que dependen de la presencia de las

partículas intermetálicas^[36]. La obtención de capas a partir de estos elementos requieren tiempos de inmersión del orden de horas o días^[37].

Dentro de los inhibidores, uno de los elementos más estudiados en los últimos años es el cerio, y su utilización viene avalada no sólo por razones de índole económica y baja toxicidad, sino por que posee propiedades químicas adecuadas para ser considerado inhibidor de corrosión catódico gracias a la baja solubilidad de sus óxidos e hidróxidos^[38]. En el caso de los compuestos de cerio, los precipitados de hidróxido de cerio $\text{Ce}(\text{OH})_3$ reducen la reacción catódica en regiones locales a pH alto^[39]. El efecto del cerio sobre la reacción catódica produce un desplazamiento en el potencial de corrosión en la dirección negativa, alejándolo de los potenciales de picadura^[8a, 40].

Diferentes autores están de acuerdo en que en el caso del AA2024 el mecanismo está controlado por la formación de depósitos de hidróxidos sobre las inclusiones de la fase S de la aleación de aluminio^[7-8, 29a].

Se han estudiado diferentes tipos de sales como el dibutilfosfato de cerio, molibdato de cerio, sulfato de cerio y cloruro de cerio, y los resultados muestran que las mejores características de protección frente a la corrosión dependen del anión de la sal y/o la concentración de la misma^[29a, 41].

Dado que el nitrato de cerio ha sido el inhibidor catódico usado en esta tesis para mejorar la resistencia a la corrosión, en el capítulo VI se realiza un análisis amplio de su poder inhibidor utilizando varias técnicas electroquímicas, que ayudarán a dilucidar su mecanismo de protección.

1.3.3.3. Inhibidores por precipitación

Los inhibidores por precipitación establecen una película protectora formando precipitados en la superficie del metal. Tienen una acción general sobre la superficie metálica, bloqueando los sitios anódicos y catódicos indirectamente. Los silicatos y los fosfatos son los inhibidores más conocidos de esta categoría. Su efectividad depende del pH y del grado de saturación y, por lo tanto, depende de la cantidad de agua suministrada y de la temperatura. No obstante, los fosfatos son compuestos no oxidantes y requieren oxígeno para una inhibición efectiva. Aunque fosfatos y silicatos no ofrecen el mismo grado de protección que los complejos que usan cromatos, éstos han sido reconocidos como alternativas útiles en los casos donde es imprescindible el uso de aditivos no tóxicos^[42].

1.3.3.4. Inhibidores por adsorción

Los inhibidores por adsorción disminuyen el ataque corrosivo de los electrolitos formando una capa hidrofóbica en las áreas catódicas de las aleaciones. Por ejemplo, en el caso de las aleaciones de aluminio de la serie 2000, el proceso de la redeposición de cobre es de gran importancia para posteriores ataques locales de corrosión debido al aumento del área efectiva de las zonas catódicas y al carácter auto-catalítico de la corrosión. Por lo tanto, es importante evitar la desaleación de la fase S y la redeposición del cobre puede ser una estrategia efectiva para la inhibición de la corrosión localizada en este tipo de aleaciones de aluminio.

El estudio de la efectividad de los compuestos de inhibición de la corrosión ha llevado a la búsqueda de compuestos eficientes a otras aleaciones que contienen cobre. Hay compuestos orgánicos bien conocidos como absorbentes en fases intermetálicas de aleaciones de aluminio, que forman complejos insolubles con los componentes de la fase S, proporcionando una acción inhibidora. Varias sustancias orgánicas como los compuestos macrocíclicos, los derivados de triazolina y los derivados de tiazol y del triazol, el ácido morfolin-metilen-fosfónico y la imidazolina han probado sus propiedades de inhibición^[43]. La eficiencia de los inhibidores orgánicos depende de la temperatura y de las condiciones ambientales. Los enlaces de adsorción han sido descritos como el factor crítico para los inhibidores orgánicos solubles^[42].

Finalmente, el uso de silanos y capas híbridas orgánicas-inorgánicas obtenidas por sol-gel son una alternativa prometedora. Mediante estos tratamientos, a menudo combinados, se consiguen capas muy adherentes y con buenas propiedades barrera. Sin embargo, la presencia de poros o defectos en las capas afecta su permeabilidad y además no presentan fenómenos de reparación o pasivación del defecto como en el caso del cromatado. Es por ello que el estudio de la incorporación de inhibidores en este tipo de recubrimientos es un tema clave para optimizar los sistemas de protección^[44].

1.4. EL METODO SOL-GEL

EL método sol-gel involucra reacciones químicas entre partículas coloidales en un sol o entre especies poliméricas en una solución para formar una red que gelifica y de la cual la fase líquida puede eliminarse en un paso posterior. El gel seco y poroso resultante puede ser sinterizado para formar sólidos amorfos o cristalinos, a temperaturas relativamente bajas (400-1000 °C)^[45].

Dentro de las ventajas del proceso sol-gel se encuentran la elevada pureza de los compuestos obtenidos, la diversidad de composiciones, la estabilidad química y térmica, las bajas temperaturas de densificación necesarias para la obtención de materiales en comparación con los métodos convencionales, y los diferentes productos que pueden obtenerse, como fibras, recubrimientos, piezas monolíticas, partículas y membranas.

Algunos inconvenientes son el alto coste de los materiales de partida, la dificultad para obtener piezas en masa con buena estabilidad mecánica y capas con espesores gruesos, debido a la elevada contracción que sufre el material durante el secado y la sinterización^[45b, 46].

Este método es particularmente adecuado para obtener capas y recubrimientos de composiciones muy diversas a temperaturas mucho menores con respecto a otros métodos.

Para obtener materiales por el método sol-gel pueden seguirse dos rutas diferentes, conocidas como la ruta coloidal y la ruta de los alcóxidos.

En la ruta coloidal, la síntesis se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos y/o alcalinotérreos en un medio líquido (sol). En el caso de la sílice, las partículas coloidales que se utilizan son: a) polvos comerciales obtenidos por hidrólisis por llama

como el Cab-O-Sil® o Aerosil®, con superficies específicas muy altas (100-500 m²/g), b) polvos de superficie específica más baja, preparados por combustión de polvo de silicio, c) suspensiones de sílice coloidal en agua, como el Ludox®, Levasil®, etc. y d) partículas que proceden de la precipitación por hidrólisis del TEOS en medio básico o de la hidrólisis del SiCl₄ [47].

La ruta de los alcóxidos es la más utilizada; el primer paso es la selección de precursores apropiados para preparar el sol, que pueden ser alcóxidos, sales u óxidos. Los alcóxidos se disuelven en un solvente, generalmente un alcohol y, tras la adición de agua, comienza la hidrólisis de los precursores. Las reacciones de condensación de las especies hidrolizadas conducen a la formación de cadenas poliméricas que al evolucionar conducen a un gel formado por un esqueleto sólido y una fase líquida continua, [45b, 48].

El proceso final consiste en eliminar el solvente y el agua, por evaporación en condiciones ambientales (xerogeles) o en condiciones supercríticas (aerogeles). Durante la conversión de sol a gel se pueden obtener recubrimientos, fibras a partir de hilado, moldear piezas, u obtener polvos o membranas. En la mayoría de los casos el material final se obtiene a partir del sinterizado del gel a temperaturas relativamente bajas, en el intervalo de 400- 1000°C [48].

1.4.1. Precursores

Los precursores que más se utilizan en la síntesis de materiales por la vía sol-gel son los alcóxidos metálicos, compuestos en los cuales el elemento metálico está unido a un grupo orgánico a través de un oxígeno y presenta una alta reactividad con el agua. Los alcóxidos se pueden obtener a partir de alcoholes, hidróxidos metálicos o ácidos inorgánicos. Los alcóxidos metálicos se refieren como M(OR)_n, donde M es un metal, R es un grupo alquilo (metilo, etilo, propilo...), y n es la valencia del átomo metálico. En la actualidad se conocen alcóxidos de casi todos los elementos de la tabla periódica, destacando los de silicio por su estabilidad y facilidad de obtención.

Los alquilalcóxidos (M(OR)_{n-x} (R)_x) se pueden utilizar también como precursores en reacciones sol-gel; en ellos un grupo orgánico está unido directamente al átomo metálico. Estos grupos no son hidrolizables, por lo que permanecen en la estructura del gel y sólo se eliminan con el tratamiento térmico a partir de 350 °C. Asimismo, se pueden utilizar como precursores formiatos, acetatos, sales inorgánicas, etc [45a].

Por otro lado, los trialcoxisilanos R'Si(OR)₃, en los cuales R' es un grupo orgánico con funcionalidad reactiva, son compuestos que permiten desarrollar materiales híbridos orgánico-inorgánicos, tanto a través de la hidrólisis y condensación de los grupos Si-OR, como de la polimerización orgánica de los grupos orgánicos funcionales R'. La condensación completa de este tipo de compuesto lleva a la formación de silsesquioxanos, cuya fórmula empírica ideal es R'SiO_{3/2}. Este término se utiliza para describir cualquier sustancia derivada de la condensación de trialcoxisilanos, aunque ésta no sea completa. De este modo, dependiendo de las condiciones de síntesis y del grupo orgánico R', los silsesquioxanos pueden presentar estructuras muy diversas [48].

La selección de los alcóxidos de partida es especialmente importante cuando se trata de obtener materiales con más de un óxido, ya que su solubilidad y reactividad varían ampliamente, dependiendo de la reactividad del metal y del número de coordinación que presenten. La reacción de hidrólisis es el paso más importante en la conversión de alcóxidos en óxidos, y debido a la facilidad de hidrólisis que presentan los alcóxidos que los convierte en buenos precursores sol-gel.

Los alcóxidos muestran un amplio intervalo de reactividad frente al agua, lo que hace difícil la preparación de sistemas multicomponentes homogéneos. Cuando se utilizan alcóxidos con diferentes velocidades de hidrólisis se debe evitar la autocondensación. Para ello, se utiliza la técnica de hidrólisis secuencial en la cual se adicionan al sistema diferentes precursores reactivos siguiendo una secuencia apropiada, o equiparando las reactividades escogiendo los precursores apropiados, o usando alcóxidos dobles. Otra forma de controlar las velocidades de hidrólisis y condensación es la modificación mediante adición de ligandos multidentados o alcoholaminas que forman estructuras tipo quelatos. Estas especies crean un efecto estérico alrededor del átomo central que disminuye la capacidad de hidrólisis. El uso de los complejantes se puede combinar con la prehidrólisis de las especies de cinéticas de reacción menores ^[48].

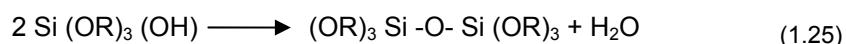
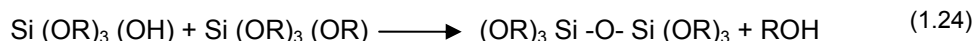
1.4.2. Hidrólisis y condensación

En el proceso sol-gel, la hidrólisis es la reacción principal que conduce a la transformación de precursores alcóxidos en óxidos y tiene lugar cuando una molécula de agua interacciona con el alcóxido, reemplazando un ligando OR por un grupo hidroxilo, como se esquematiza en la ecuación 23 ^[48-49].



donde M es un metal (Si, Al, Ti, Zr, etc) y R cualquier grupo alquilo.

Una vez iniciada la reacción de hidrólisis, las reacciones de condensación, que llevan a la formación de óxidos hidratados o hidróxidos, pueden ocurrir mediante las siguientes reacciones, tomando como ejemplo la hidrólisis de los alcóxidos de silicio:



Estas reacciones pueden ocurrir simultáneamente, y por ello, es difícil estudiar los procesos separadamente e independizar las reacciones de hidrólisis y condensación. Una vez iniciada la hidrólisis pueden producirse dos posibles reacciones, la condensación de alcohol o la condensación de agua (o sus reacciones inversas, la alcoholólisis y la hidrólisis), ambas afectadas por la relación agua/ alcóxidos.

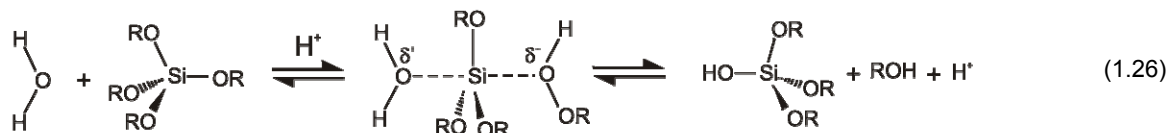
El mecanismo de hidrólisis de un alcóxido metálico es complejo y se ve afectado por el tipo de catalizador, el solvente, la temperatura, los ligandos complejantes y el pH. Además, el orden de adición de los componentes o la velocidad de adición del agua, pueden afectar a la polimerización.

1.4.3. Efecto de los catalizadores

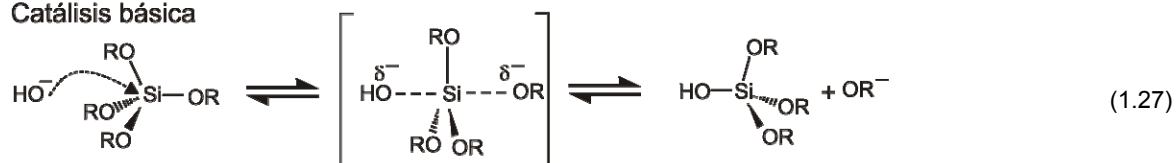
Para los alcóxidos de silicio, cuyas reacciones han sido las más estudiadas, la hidrólisis tiene lugar a través del ataque nucleófilo del oxígeno contenido en agua sobre el átomo de silicio en condiciones básicas, y por ataque electrófilo al grupo OR en medio ácido. La hidrólisis es más rápida y completa cuando se emplean catalizadores. Los más usados son los ácidos minerales (nítro, clorhídrico, etc.) y el amoníaco, aunque también se pueden utilizar ácido acético, aminas, hidróxido potásico, medio fluoruro (ácido fluorhídrico o fluoruro de potasio), alcóxidos e incluso óxidos de titanio y vanadio ^[50].

La naturaleza de las redes formadas en presencia de distintos catalizadores es diferente debido al cambio del mecanismo de la polimerización inorgánica (Ecuaciones 1.26 y 1.27). Las principales diferencias radican en las distintas velocidades de hidrólisis de los alcóxidos (formación de silanoles), y de condensación (formación de cadenas de silicatos), en el entrecruzamiento entre cadenas y la gelificación del sistema.

Catálisis ácida



Catálisis básica



El resultado final de las reacciones catalizadas en medios básicos es una estructura más ramificada, con especies particuladas densas. En condiciones ácidas se forman especies menos entrecruzadas, como se esquematiza en la Figura 1.6.

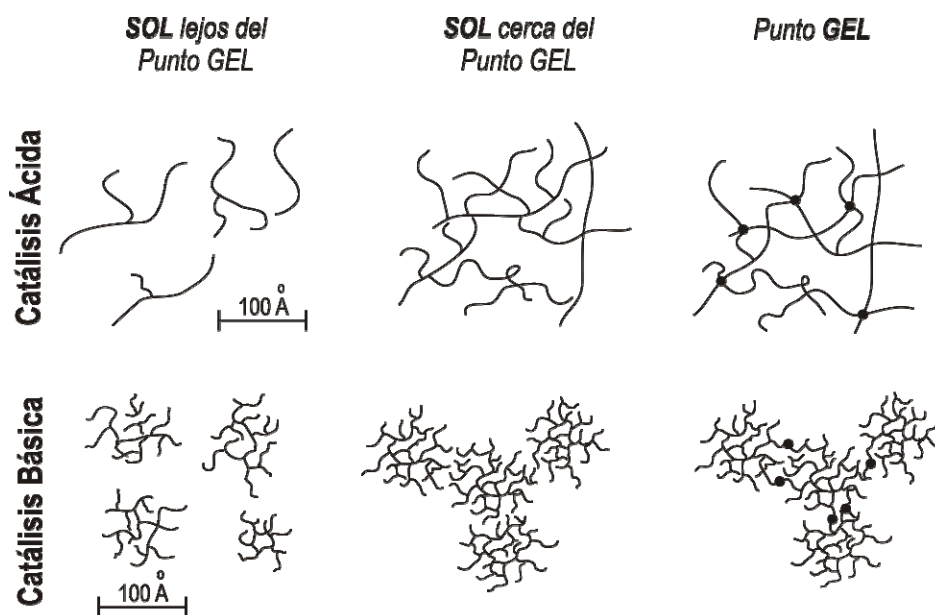


Figura 1.6 Polimerización y gelificación de soluciones Sol-Gel según el tipo de catálisis

1.4.4. Transición sol-gel

La gelificación es el proceso en el cual la solución pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico^[51]. Según van creciendo las cadenas poliméricas, se va incrementando la viscosidad del sol; las cadenas interconectadas aumentan en relación al volumen del líquido, resultando en un rápido incremento de la viscosidad y en la disminución de la movilidad de las especies que conducen a la formación de un gel elástico. Los factores que influyen sobre el tiempo de gelificación son: la relación agua/alcoxidos, el pH, la concentración del alcóxido y la temperatura.

El punto de gelificación se produce con la primera aparición en el sol de un dominio, que se expande en el recipiente que lo contiene pero que no lleva asociado un proceso exotérmico o endotérmico. La evolución química del sistema no se ve afectada por la gelificación y la composición, estructura y propiedades del gel, evolucionan con el tiempo en el proceso de envejecimiento.

1.4.5. Secado y sinterización

Una vez producido el gel y antes de la sinterización, el siguiente paso es eliminar los solventes residuales, mayoritariamente alcohol y agua. Esta etapa limita la posibilidad de obtener piezas monolíticas grandes o recubrimientos gruesos debido a las fuertes contracciones generadas. Las dificultades se pueden minimizar usando velocidades de secado muy bajas a periodos muy largos, atmósferas controladas durante la evaporación del solvente, o condiciones hipercríticas.

Durante las etapas iniciales de secado, la evaporación del líquido de los microporos origina grandes tensiones capilares, responsables del inicio del agrietamiento. Estas fuerzas capilares dependen de la velocidad de evaporación, que está directamente relacionada con la presión de vapor

del solvente e inversamente relacionada con el tamaño de los poros. Por lo tanto, se reduce el agrietamiento del gel con una estructura de poros más grandes y una red más fuerte en el gel.

Durante las etapas finales de secado, el agrietamiento es el resultado de una contracción no uniforme de la pieza. Esto puede deberse a gradientes de temperatura, inhomogeneidades de la composición y velocidades de reacción diferentes. Es preferible una distribución de tamaños de poro estrecha, para que las paredes de los poros no soporten esfuerzos diferenciales que generen agrietamiento ^[45a, 51-52].

El proceso de sinterización es el tratamiento térmico del gel seco para convertirlo en un vidrio o material cristalino. En esta etapa tienen lugar una serie de transformaciones químicas y estructurales que conducen finalmente a la densificación de la pieza, que son: la desorción física del agua y solventes de las paredes de los microporos, carbonización y combustión de grupos orgánicos residuales, condensación-polimerización, relajación del volumen y sinterización viscosa ^[52]. En función de la composición y tratamiento térmico los materiales pueden cristalizarse total o parcialmente.

1.5. RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR SOL-GEL

La aplicación de recubrimientos permite alargar la vida útil o extender el límite de uso de los materiales por encima de sus capacidades, manteniendo las propiedades básicas de los mismos. Entre las múltiples aplicaciones del proceso sol-gel una de las más atractivas es la deposición de recubrimientos.

1.5.1. Métodos de deposición de recubrimientos sol-gel

Las técnicas de deposición más utilizadas son el centrifugado, la pulverización y la inmersión, siendo ésta última la más estudiada. Comparadas con otros métodos de deposición convencionales como CVD, pulverización asistida por plasma, evaporación/condensación, etc., las técnicas de deposición de soles se caracterizan por ser procesos puramente mecánicos que no necesitan un gran equipamiento, que se pueden aplicar a sustratos con formas complejas y de gran tamaño, y sobre sustratos que no admiten tratamientos a alta temperatura, como es el caso de la mayoría de los metales.

En este apartado se describirá la deposición de recubrimientos mediante procesos de inmersión y pulverización, ya que estas fueron las técnicas empleadas en esta tesis para la obtención de recubrimientos, tanto a nivel de laboratorio como para el escalado de los mejores resultados.

1.5.1.1. Recubrimientos por inmersión

El proceso de inmersión (*dip-coating*) es el más comúnmente utilizado para la producción de recubrimientos sol-gel. Transcurre en cuatro etapas: ^[48] (1) inmersión del sustrato, (2) extracción a

velocidad constante y controlada, (3) drenaje con evaporación de disolventes y (4) consolidación de la capa. El sustrato a recubrir se introduce en la solución hasta que ésta lo recubra perfectamente, y se extrae a velocidad constante estableciéndose un régimen estacionario donde intervienen el sol, el sustrato y la atmósfera. De esta forma, una parte de la solución queda adherida al sustrato en forma de película y otra pasa de nuevo a la solución. Una vez obtenido el recubrimiento se procede a su secado y posterior tratamiento térmico ^[50, 52].

Las condiciones que debe cumplir el sol para obtener recubrimientos por inmersión son principalmente baja concentración y baja viscosidad. Esto permite que la velocidad de extracción sea mayor al mismo tiempo que se reducen los efectos de borde o imperfecciones superficiales.

En la Figura 1.7 se muestra un esquema de las etapas del proceso antes de la consolidación térmica. La etapa de extracción es la más importante y sus fundamentos teóricos han sido ampliamente estudiados ^[48, 53].

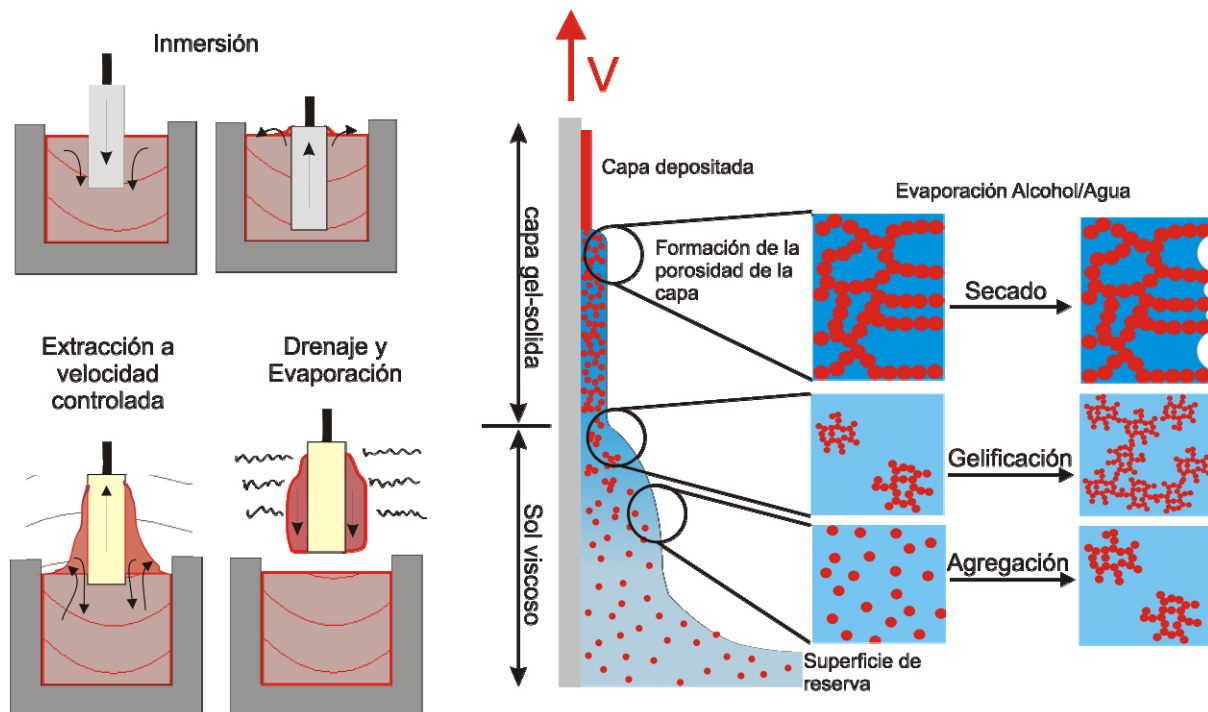


Figura 1.7. Esquema de las etapas del proceso de inmersión.

En esta etapa, están presentes varios tipos de fuerzas ^[53b]:

- Una *fuerza de arrastre*, que aparece entre la solución y el sustrato a medida que éste se extrae y que es proporcional a la viscosidad y a la velocidad de extracción, con dirección paralela a la velocidad de extracción.
- La *fuerza de gravedad*, que actúa en sentido contrario a la anterior y es proporcional a la densidad del líquido.
- La *tensión superficial* del sol (σ_{LV}), que reduce la presión en el menisco cóncavo que forma la capa líquida arrastrada por el sustrato con la superficie líquida del baño, p :

$$p = p_{atm} - \frac{\sigma_{LV}}{r} \quad (1.27)$$

donde p_{atm} es la presión atmosférica y r el radio del menisco. Esta fuerza actúa en el mismo sentido que la gravedad. También pueden formarse gradientes de tensión superficial con la generación de fuerzas adicionales.

- d) Las *fuerzas de van der Waals*, o electrostáticas, entre el sustrato y la capa líquida. Estas interacciones tienen importancia sólo en capas con espesores menores de 1 μm .

Cuando la viscosidad del sol y la velocidad de extracción son suficientemente altas, el espesor de la capa sólo depende de la fuerza de arrastre del sol, $\eta v/e$, y de la fuerza de la gravedad $\rho g e$, donde e es el espesor de la capa. En estas condiciones, la expresión que describe el espesor viene dada por:

$$e = c_1 \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (1.29)$$

donde c_1 es una constante a la que, para líquidos newtonianos, se asigna un valor de 0,8. ^[54]

En el caso de los soles utilizados para preparar recubrimientos, las especies poliméricas están muy separadas entre sí, y durante la extracción son arrastradas y se concentran debido al drenaje, evaporación y posterior condensación. El sol se concentra del orden de 20 a 30 veces y la viscosidad aumenta debido al incremento de la concentración y a las reacciones de condensación, que conducen a la gelificación de la capa líquida.

1.5.1.2. Recubrimientos por pulverización

El principio de la pulverización se basa en la dispersión y proyección de un líquido (o suspensión) hacia una superficie (sustrato) por medio de un gas de transporte, normalmente aire o nitrógeno (Figura 1.8). La utilización de la técnica de pulverización para la producción de recubrimientos sol-gel no ha sido muy estudiada en el caso de soluciones alcohólicas derivadas de alcoxisilanos. Sin embargo, este proceso se utiliza intensamente en la industria usando pinturas, barnices, esmaltes y todo tipo de recubrimientos.

Las condiciones que debe cumplir una solución para ser pulverizada eficientemente en gotas muy pequeñas son, principalmente, un alto grado de dilución, baja viscosidad y punto de evaporación adecuado.

La producción de recubrimientos por pulverización (*spray-coating*) tiene asociada una serie de ventajas muy importantes frente a la inmersión (*dip-coating*)^[55]:

- mayores velocidades de aplicación
- mayor flexibilidad en cuanto a la geometría del sustrato
- posibilidad de recubrir sólo una cara

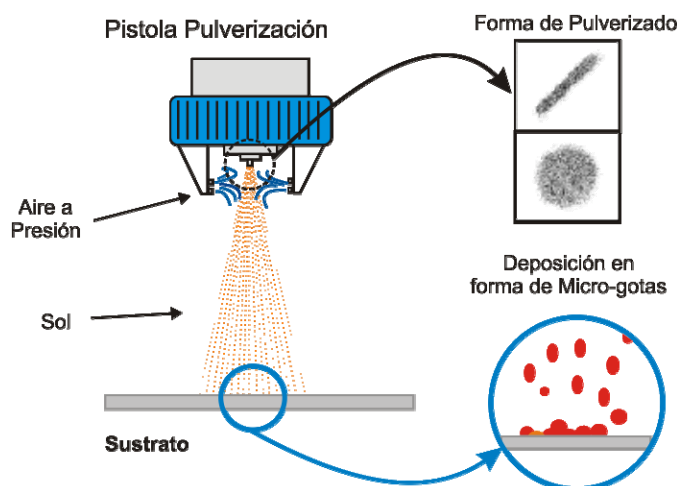


Figura 1.8. Esquema de la deposición por pulverización

La obtención de recubrimientos con baja rugosidad puede lograrse mediante la saturación del gas de transporte con el solvente utilizado en la solución^[56] o bien mediante la utilización de aditivos especiales^[55, 57]. Estos aditivos, con altos puntos de ebullición como 1,3-butanodiol, etilenglicol o glicerol, cumplen la función de disminuir la velocidad de evaporación del solvente durante la proyección de la gota favoreciendo la formación de una película líquida sobre el sustrato.

Durante la pulverización, el ajuste de la presión del gas y la velocidad de deposición permite regular las gotas de pulverización (Figura 1.8), así en varias pasadas se puede obtener recubrimientos más homogéneos.

1.5.2. Secado y sinterización de recubrimientos sol-gel

A pesar de que los fenómenos físicos y químicos que gobiernan la hidrólisis y condensación para capas y monolitos son los mismos, existen distintos factores que originan diferencias estructurales entre ambos.

En el caso de las capas existe un solapamiento de los fenómenos de gelificación y secado que origina una competencia entre condensación (que vuelve rígida la estructura dificultando la resistencia a la compactación) y evaporación (que compacta la estructura), mientras que en masa las etapas de gelificación y secado están separadas. La velocidad de evaporación es mucho más lenta

en un gel monolítico, y se favorece la rigidez en las etapas iniciales del secado, lo cual reduce la contracción durante las últimas etapas y la porosidad remanente es mayor. Por otro lado, las etapas de agregación, gelificación y secado en las capas se dan en unos minutos o segundos, mientras que en masa pueden durar varios días o semanas.

Estas diferencias conducen a una menor ramificación de los polímeros en el caso de las capas, lo que originará estructuras finales más compactas, frente a estructuras más porosas y con un entrecruzamiento mayor para los monolitos. Además, debido a la adherencia de las capas con el sustrato rígido, se originan tensiones de cizalla durante la deposición y tensiones a tracción durante el secado debido a la contracción volumétrica de la solución.

En una película se pueden controlar las velocidades de condensación y de evaporación variando el pH y controlando las presiones parciales de los disolventes. Debido a la naturaleza de los alcóxidos usados en la síntesis sol-gel, los recubrimientos contienen solventes constituidos por dos o más líquidos. Por esta razón, se establecen diferentes velocidades de evaporación, y la tensión superficial del sol dependerá de la composición del solvente. Una evaporación preferencial modificará los parámetros físico-químicos que gobiernan la deposición.

El aumento de la concentración que resulta del secado conduce a la formación de un gel viscoelástico. Al producirse una mayor evaporación aumenta la tensión capilar en el líquido, P , y esa tensión es compensada por tensiones a compresión en la fase sólida, creando una contracción en el espesor de la capa. La máxima tensión capilar ocurre en el punto crítico, cuando el menisco entra en los poros y el radio de curvatura del menisco (r_m), que se relaciona con el de los poros (r_p) mediante $r_m = r_p / \cos \theta$, donde θ es el ángulo de contacto. La tensión en la superficie de secado viene dada por la ecuación de Laplace:

$$P_{\text{máx}} = \frac{2\gamma_{LV}}{r_m} = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{r_p} \quad (1.30)$$

A partir del punto crítico la estructura ya no es tan flexible y la contracción está muy limitada, entonces el radio de curvatura de la superficie disminuye. Así, cuanto más rígido es el material, la contracción cesa antes durante el secado, lo que origina recubrimientos más porosos^[58].

Al producirse el secado de la capa, ésta se contrae en volumen. Una vez que las capas se fijan al sustrato no es posible contraer el plano paralelo al mismo y la reducción se traduce en una disminución en el espesor. Cuando el recubrimiento solidifica y las tensiones no pueden relajarse por fluencia, se desarrollan tensiones de tracción en el plano del sustrato (σ):

$$\sigma = \frac{E/(1-\nu)}{(f_s - f_r)/3} \quad (1.31)$$

donde E es el módulo de Young, ν es el coeficiente de Poisson, f_s y f_r son la fracción volumétrica de disolvente en el punto de solidificación y la residual en el recubrimiento seco, respectivamente.

En una capa bien adherida, el espesor crítico para la propagación de grietas viene dado por:

$$e_c = \left(\frac{K_{IC}}{\sigma\Omega} \right)^2 \quad (1.32)$$

donde K_{IC} es el factor crítico de intensidad de tensiones y Ω es una función que depende de la relación entre el módulo elástico del recubrimiento y del sustrato. Para espesores menores de e_c , la energía requerida para propagar la fisura es mayor que la ganada por la liberación de tensiones y no se observa agrietamiento^[58]. Se ha comprobado que el espesor crítico no es único sino que cambia con las condiciones de procesamiento.

Para evitar el agrietamiento de una película se puede incrementar la tenacidad (K_{IC}) de la película, reducir el módulo de Young del material, aumentar la fracción en volumen del disolvente en el punto de solidificación, reducir la tensión superficial del disolvente o bien reducir el espesor de la película. Otros medios para disminuir el riesgo de agrietamiento son la adición de plastificantes – reduciendo la rigidez de la película y permitiendo absorber tensiones residuales – y la adición de controladores de secado.

1.6. RECUBRIMIENTOS SOL-GEL PARA LA PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN

Los recubrimientos sol-gel se presentan como una alternativa para la protección frente a la corrosión de diferentes metales y aleaciones en una amplia variedad de ambientes agresivos^[59]. La versatilidad que ofrece la ruta sol-gel para la obtención de recubrimientos con propiedades y composiciones específicas hace que su ámbito de aplicación sea cada vez mayor. Los recubrimientos obtenidos vía sol-gel pueden clasificarse según su naturaleza química en dos grupos principales, *recubrimientos inorgánicos* y *recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos*. En el primer caso, la estructura es puramente inorgánica, y en el segundo caso hay un componente orgánico y un componente inorgánico. Ambos componentes pueden estar unidos químicamente y estar distribuidos a escala nanométrica o estar unidos por enlaces débiles formando un material compuesto con una fase inorgánica y otra orgánica, al menos una en escala nanométrica.

1.6.1. Recubrimientos inorgánicos

Los recubrimientos inorgánicos requieren por lo general altas temperaturas, superiores a 300°C, para lograr un grado de densificación adecuado^[48, 59c-e]. Estos recubrimientos se obtienen a partir de reacciones de hidrólisis y policondensación de alcóxidos metálicos, entre los que es posible destacar recubrimientos de SiO_2 , ZrO_2 , $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ que han sido ampliamente utilizados en la protección frente a la corrosión de sustratos metálicos como los aceros^[59d, e, 60].

Las revisiones mostradas en bibliografía^[59c, 60d, 61] reportan sistemas binarios combinados como $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, y hacen una diferenciación del uso de estos recubrimientos para

aceros y aleaciones resistentes a altas temperaturas. Para evaluar cuál es el efecto del recubrimiento, los diferentes autores caracterizan las películas depositadas mediante ensayos electroquímicos a diferentes temperaturas y en distintos medios de ataque. Además evalúan su morfología e integridad por medio de distintas técnicas de caracterización. El espesor en monocapa no supera 1 μm en la mayoría de los casos, por lo que se plantearon sistemas multicapas, que en algunos casos llegan a ser desfavorables debido a la tensión y el número de microfisuras generadas en el material.

Los primeros recubrimientos de SiO_2 ^[60a, 60d] preparados a partir de la policondensación del tetraetilortosilicato (TEOS) sobre diferentes aceros inoxidables (AISI 304, 316 y 310) permitieron obtener capas con espesores de hasta 400 nm, después de tratamientos térmicos de sinterización entre 600 °C y 900 °C. Los recubrimientos presentan propiedades barrera a la difusión de oxígeno y a la corrosión bajo condiciones ácidas o en presencia de cloruros. Sin embargo, sus propiedades protectoras son limitadas debido a la presencia de microfisuras o porosidades residuales que permiten el acceso al sustrato. Más adelante ^[62] evaluaron el comportamiento a la nitruración en atmósfera de amoníaco anhidro de estas mismas capas, en un margen de temperaturas entre 400 y 600 °C. Los resultados mostraban un incremento sustancial de la resistencia a la oxidación y a la nitruración de los aceros recubiertos frente al acero sin recubrir. Estudios cinéticos de nitruración realizados manteniendo los recubrimientos entre 6 y 115 horas a 500 °C, en flujo de NH_3 , mostraron que el acero recubierto tiene una velocidad de corrosión mucho menor que el acero sin recubrir.

Por otro lado, la temperatura de sinterización de estos recubrimientos ha demostrado ser un parámetro crítico para obtener las mejores propiedades barreras. Ensayos termo-mecánicos desarrollados sobre este tipo de capas ^[60a] han demostrado que la transformación de la fase asociada a la precipitación del carburo de cromo en los bordes de grano produce más microfisuras y por tanto aumenta la velocidad de corrosión en presencia de ácidos. Damborenea y col. ^[60b] han depositado multicapas en donde la presencia de fisuras depende de los tratamientos térmicos empleados y del espesor de los recubrimientos. Paralelamente, Atik y colaboradores ^[60d] han realizado estudios potenciodinámicos con el fin de evaluar la influencia del tratamiento térmico. Los resultados muestran que la disminución de las propiedades anticorrosivas es un reflejo de la ruptura de la capa de sílice provocada por el crecimiento de cristales de Cr_2O_3 . Los autores muestran curvas de polarización con potenciales de corrosión (E_{corr}) mayores que los del acero sin recubrir y valores de densidad de corrientes de pasivación ligeramente menores. El aumento de potencial de corrosión es mayor en H_2SO_4 que en NaCl . Según estos autores los valores de E_{corr} elevados indican un buen comportamiento frente a la corrosión. Sin embargo, el E_{corr} , no es un parámetro que permita caracterizar los fenómenos de corrosión del sistema, ya que estas variaciones están determinadas por distintos factores, como la naturaleza del metal, el medio o las reacciones electrónicas que tienen lugar, la presencia de defectos en la capa o, simplemente, por la utilización de velocidades de barrido demasiado altas (1 mV/s), de forma que el sistema no alcanza la estabilización entre medida y medida. Por otro lado, la disminución de la densidad de corriente en H_2SO_4 tampoco puede considerarse como decisiva para determinar el aumento de resistencia a la corrosión, ya que puede estar asociada a la pasivación del metal en dicho medio.

Özer^[63] y por Kato^[64] (112) han obtenido capas de Al_2O_3 y SiO_2 y presenta la caracterización de resistencia a la corrosión mediante ensayos de niebla salina. Los resultados muestran un incremento de la resistencia a la corrosión de los aceros recubiertos; sin embargo, las fotografías presentadas en el artículo muestran un marcado deterioro de las capas. También han publicado estudios de resistencia a la corrosión utilizando medidas electroquímicas Biswas^[65] sobre capas de Al_2O_3 , Vasconcelos^[66] y Simoes^[67] sobre capas de SiO_2 , y Quinson^[68] sobre capas de ZrO_2 . El análisis del comportamiento de estos recubrimientos en NaCl revela la presencia de defectos en las capas. Cuando el medio utilizado era H_2SO_4 se ve una disminución de la icorr, pero como se ha comentado anteriormente esta disminución está asociada a la pasivación del acero, y por tanto, a la presencia de grietas en el recubrimiento.

Las modificaciones a las composiciones con varios precursores se desarrollaron con el objetivo de obtener matrices inorgánicas que permitan mayor afinidad al sustrato metálico y con ello mejorar sus propiedades anticorrosivas. En este contexto, la preparación de recubrimientos de sílice que incorporan zircona y óxido de boro permite aprovechar las propiedades físico-químicas que éstos presentan, como su alta resistencia mecánica, durabilidad química y resistencia alcalina. Por otro lado, el coeficiente de dilatación térmica del recubrimiento puede ser ajustado variando la relación porcentual de óxidos y aproximado al del sustrato metálico. Del mismo modo, el uso de precursores de aluminio, titanio, itrio o cerio mejoran las propiedades de adhesión o pueden otorgar características adicionales al recubrimiento abriendo así el campo de aplicaciones ^[69]. El Al_2O_3 es bien conocido como aislante y tiene una conductividad baja para la conducción de electrones, lo cual lo hace ideal para preparar recubrimientos con alta estabilidad química. Por otro lado, el TiO_2 y CeO_2 ^[60b, 69c, 70] presentan una excelente estabilidad química, resistencia al calor y baja conductividad electrónica. La incorporación de Y_2O_3 en recubrimientos de ZrO_2 mejora el comportamiento en cuanto a la resistencia a la corrosión debido a la fuerte afinidad del Y_2O_3 por el oxígeno, ya que los iones de Y^{3+} atrapan a los átomos de oxígeno que están en contacto con la superficie del recubrimiento. Recubrimientos de sistemas binarios con cerio como $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ ^[71] preparados a partir de tetrabutóxido de zirconio y 2,4 pentadionato de cerio depositados sobre acero inoxidable han sido estudiados con el fin de obtener una protección activa proporcionada por el cerio. Los ensayos de inmersión en una disolución de HCl mostraron una rápida pérdida de sus propiedades protectoras, que fue atribuido a la presencia de fisuras como resultado de la naturaleza inorgánica de los recubrimientos. Por otro lado el estudio mediante medidas de impedancia compleja ^[72] sobre capas de $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ en H_2SO_4 , mostro la pasivación del acero como resultado de la penetración del electrolito a través de los defectos o poros que permitan la penetración del medio y lo pongan en contacto con el acero, enmascarando el efecto protector.

Recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ ^[73] preparados sobre acero inoxidable mostraron resultados pobres en ensayos de corrosión usando soluciones de cloruro de sodio. En ambos casos, la acción inhibidora del cerio no ha podido ser demostrada con claridad, debido a la alta reactividad del sustrato metálico en estos medios corrosivos junto con la presencia de defectos en el propio recubrimiento. Otro tipo de sistemas para aumentar la resistencia a la oxidación de sustratos como el níquel, aluminio y cobre han sido estudiados por varios autores ^[60c, 61c, 74]. Los recubrimientos obtenidos del

sistema binario $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ han mostrado mejor resistencia a la oxidación sobre el níquel en comparación con recubrimientos de SiO_2 pura. Los autores sugieren que el óxido de boro probablemente tiene el efecto de reducir la tensión mecánica en el recubrimiento sol-gel, reduciendo por tanto la presencia de microfisuras y aumentando la protección.

En el caso de aleaciones de aluminio, el comportamiento de resistencia a la corrosión de recubrimientos inorgánicos vía sol-gel ha sido menos estudiado que en el caso de los aceros. El principal reto en este apartado ha sido disminuir aún más la temperatura de los tratamientos térmicos sin reducir la densificación de los recubrimientos. Las investigaciones para evitar dañar las propiedades del sustrato, optimizar y mejorar las propiedades de este tipo de recubrimientos en cuanto al aumento de espesor y reducción de la temperatura de los tratamientos térmicos ha realizado mediante la incorporación de un componente orgánico en la estructura, de los que se hablará en más detalle en el siguiente apartado que aborda los *recubrimiento híbridos orgánico-inorgánicos*.

Por otro lado, también se plantea la posibilidad de incorporar inhibidores de corrosión que ayuden a prolongar la vida útil de los recubrimientos. Como se mencionó anteriormente, los lantánidos han sido propuestos como inhibidores catódicos en varios tipos de recubrimientos. Recubrimientos de óxido de cerio preparados a partir de suspensiones acuosas sol-gel involucran la presencia de nanopartículas de CeO_2 en la suspensión, presentando una estructura cristalina nanométrica después de la sinterización a temperaturas entre 300 y 500 °C ^[70, 76]. Este rango de temperaturas limita el tipo de aleación, de hecho algunas de las aleaciones de aluminio usadas en aeronáutica u otro tipo de aleaciones ligeras que no pueden ser tratadas en este intervalo de temperaturas sin la pérdida de sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión.

1.6.2. Recubrimiento híbridos orgánico-inorgánicos

Los recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos se obtienen por la incorporación de grupos orgánicos dentro de la red inorgánica para conseguir capas más flexibles y con mayores espesores. Estos recubrimientos pueden tener desde contenidos bajos de materia orgánica residual, proveniente del uso de alquilalcóxidos no polimerizables como precursores, hasta ser de carácter fundamentalmente orgánico. Por tanto, pueden considerarse materiales compuestos a nivel molecular. La temperatura de consolidación del recubrimiento varía y en la bibliografía ^[59d] se distinguen claramente dos grupos:

- a) *Recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos de estructura inorgánica y grupos orgánicos aislados*, sinterizados a temperaturas superiores entre 300 y 500 °C.
- b) *Recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos (poliméricos) con alto contenido de componente orgánico y estructura híbrida*, curados a temperaturas menores de 200 °C.

1.6.2.1. Recubrimientos híbridos de estructura inorgánica

Como se mencionó previamente, la temperatura es un factor crítico para la adecuada consolidación de los recubrimientos inorgánicos ^[77]. La incorporación del metiltrimetoxisilano (MTES), donde se ha reemplazado un grupo etoxi ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$) por un metilo (CH_3-), cambia drásticamente las propiedades del material final en comparación con un recubrimiento obtenidos a partir de TEOS. Se han estudiado varias composiciones cambiando la proporción TEOS/MTES y obteniendo espesores críticos en monocapa de hasta $2\mu\text{m}$ ^[61c]. Se observa que la resistencia a la corrosión es mayor cuanto mayor es el carácter híbrido del recubrimiento ^[77-78], es decir, en composiciones donde el MTES está en mayor proporción hasta valores límites del 60 % molar.

El efecto de la concentración del sol: pH, viscosidad, composición y tiempo de reacción sobre las propiedades finales del recubrimiento se ha estudiado para recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos de SiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$. En todos los casos, el carácter híbrido es conferido a través de alquilalcóxidos de silicio con uno o más enlaces Si-C , o grupos orgánicos más complejos, no hidrolizables. Se debe evitar la separación de fases formadas por distintos óxidos para lograr una capa homogénea que provea una adecuada protección. A pesar de que la homogeneidad es una de las principales características del proceso sol-gel, es necesario considerar el efecto de las velocidades de hidrólisis de los diferentes alcóxidos. Se ha demostrado que la adición de agentes complejantes a soles alcohólicos de aluminio, circonio o titanio, o el cambio del alcohol de los alcóxidos, son habitualmente eficientes cuando se desarrolla simultáneamente una prehidrólisis ácida suave del alcóxido de silicio ^[79]. En sistemas con ZrO_2 o TiO_2 se ha observado que para alcanzar un espesor crítico mayor, debe aumentar el carácter híbrido de los recubrimientos. Cuando el MTES es la fuente de SiO_2 , el espesor crítico aumenta de $<100\text{ nm}$ para recubrimientos binarios preparados a partir de TEOS, hasta 500 nm para sistemas híbridos. Algunas variaciones en la morfología en los clusters formados pueden ser anticipadas, en función de la concentración relativa de los precursores y de las condiciones de síntesis. Las velocidades de reacción de heterocondensación parecen ser más rápidas que las homocondensaciones, favoreciendo así la formación de clusters más pequeños cuando ambos alcóxidos están presentes en concentraciones similares ^[61a].

Por otro lado, las reacciones pueden llevarse a cabo en una sola o varias etapas, incluyendo variación en el pH, estequiometría con el agua, etc. La velocidad de hidrólisis es mayor que la velocidad de condensación para síntesis con concentraciones relativamente bajas en protones y contenidos de agua. En estas condiciones se forman polímeros lineales débilmente ramificados con una mayor concentración de grupos no-hidrolizados. Sin embargo, si se añade un segundo paso, donde el pH es menor y hay agua en exceso, la policondensación comienza a ser la reacción más rápida y se forman oligómeros más pequeños. De esta forma, se obtiene una distribución dual de los agregados favoreciéndose la compactación de clusters durante la formación de los recubrimientos. Las condiciones de sinterización son también cruciales ya que permiten la disminución de la porosidad ^[61a, b, 80].

Trabajos posteriores han permitido determinar que las temperaturas de tratamiento térmico se reducen drásticamente en función del grupo funcional en la estructura del alquilalcóxido. Por ejemplo,

en un silano de la forma $R'Si(OR)_3$, en donde R' puede corresponder a un grupo activo como vinilo, metacrilato o epoxi, las temperaturas de policondensación necesitaría para la consolidación de la capa son más bajas. En el siguiente apartado se hará una recopilación de recubrimientos híbridos con mayor contenido de componente orgánico y cómo estos han influido en las características físico-químicas y de protección del recubrimiento final.

1.6.2.2. Recubrimientos híbridos poliméricos

Considerando las ventajas típicas de los polímeros como la flexibilidad, baja densidad y tenacidad, y las de los materiales cerámicos con excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la temperatura, cabe esperar que una combinación efectiva de estos materiales permita obtener una nueva clase de materiales con altas prestaciones y múltiples funcionalidades. Así, estos materiales presentan propiedades características de sus componentes, y un diseño adecuado puede conducir a una combinación óptima de propiedades, imposible de alcanzar en un material puramente orgánico o inorgánico.

La gran versatilidad, tanto de composiciones como de propiedades, convierte a los recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos en excelentes candidatos para multitud de aplicaciones, donde ni los polímeros orgánicos ni los materiales inorgánicos ofrecen prestaciones satisfactorias. La activación de polimerización orgánica a través de los grupos funcionales activos se puede utilizar para producir redes híbridas dando un material nanoestructurado final que constará de dos redes interpenetradas (orgánicos e inorgánicos) conectadas por enlaces químicos.

La clasificación más ampliamente utilizada de los materiales híbridos se basa en la naturaleza de las interacciones entre los componentes orgánico e inorgánico. La nanoestructura particular, el grado de organización, y las propiedades de estos materiales híbridos dependen de la naturaleza química de sus componentes, y de la interacción entre los mismos. Así, el diseño de nuevos materiales híbridos se realiza en base a la naturaleza, la extensión y la accesibilidad de las interfases. Sanchez y col.^[81] clasifican los materiales híbridos en dos grandes clases en función de la naturaleza de la interfase o de los enlaces e interacciones entre el componente orgánico e inorgánico (Figura 1.9):

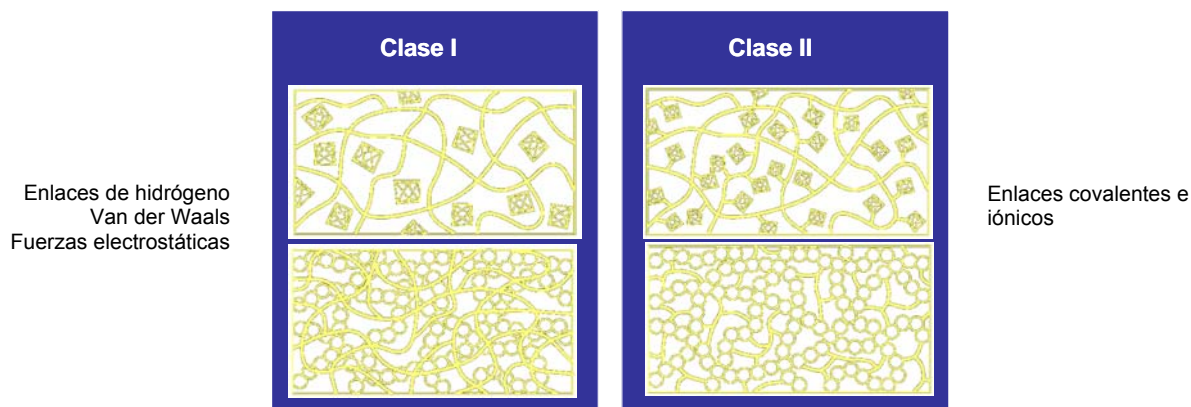


Figura 1.9. Esquema de los tipos de redes formados en los materiales híbridos de clase I y clase II

a) Materiales híbridos de clase I: incluye a todos los sistemas en los que uno de los componentes está atrapado dentro de una red formada por el otro componente. En estos sistemas los componentes orgánico e inorgánico sólo están unidos por interacciones débiles como fuerzas electrostáticas, interacciones de Van der Waals y enlaces de hidrógeno. Un ejemplo de estos híbridos son los colorantes orgánicos o biomoléculas incorporados en un gel inorgánico poroso. Por medio del enlace de hidrógeno se consigue una mayor transparencia y se evita la separación de fases.

b) Materiales híbridos de Clase II: incluye a todos los materiales híbridos en los que al menos una fracción del componente orgánico e inorgánico está enlazado a través de enlaces químicos fuertes (covalentes, iónico-covalentes o enlaces ácido-base de Lewis). Los materiales híbridos que incorporan alcoxisilanos funcionalizados son un ejemplo de esta clase de híbridos.

La frontera entre ambas clases de materiales híbridos es difusa y puede darse el caso de sistemas con características de ambos grupos. En la Figura 1.10 se representan ejemplos de sistemas híbridos en función de la naturaleza y de la fortaleza de la interacción entre el componente inorgánico y orgánico.

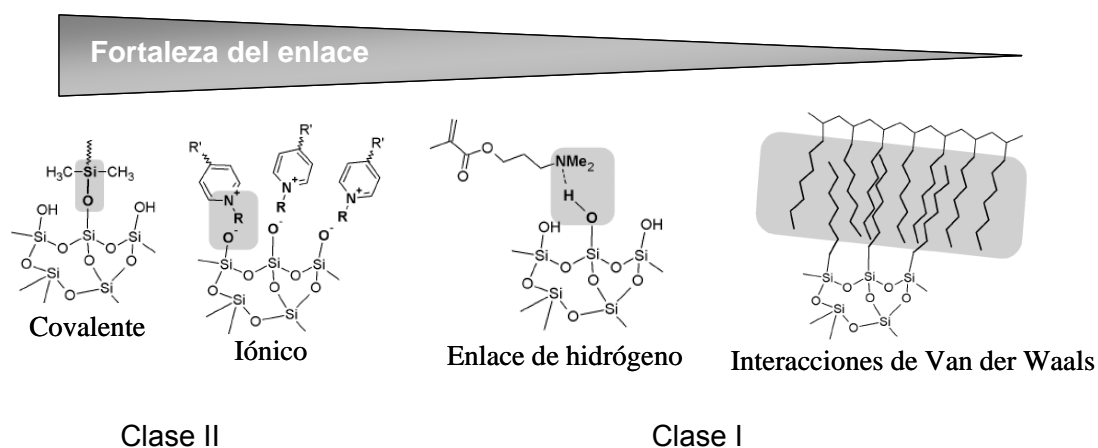


Figura 1.10. Interacciones típicas entre componentes de materiales híbridos en función del enlace

Estos procesos sol-gel son muy complejos debido a que en la síntesis hay una competencia entre las diferentes reacciones, incluyendo reesterificación, despolimerización y transesterificación. Se ha probado que las primeras etapas de los procesos de hidrólisis y policondensación son muy importantes para la futura estructura y crecimiento de los polímeros y para sus propiedades finales ^[82]. En todo caso se debe tener un control estricto de las cinéticas de polimerización orgánicas e inorgánicas para controlar, o evitar, los procesos de separación de fases y alcanzar los grados de conversión adecuados en cada componente.

Otro aspecto importante es la estabilidad de los soles y las suspensiones. La estabilidad se define como el tiempo máximo que un sol puede almacenarse sin que cambien las propiedades reológicas y por tanto de las características de los recubrimientos obtenidos. Se analiza a través de medidas de viscosidad en función del tiempo. El almacenamiento puede ser a temperatura ambiente o en condiciones especiales en frascos cerrados y a baja temperatura. Las propiedades reológicas reflejan el nivel de polimerización del sistema y por lo tanto, la capacidad de formar recubrimientos homogéneos.

La presencia de un grupo orgánico ligado covalentemente a la red inorgánica afecta en general la cinética de condensación inorgánica. Existen evidencias de que un aumento del tamaño del grupo orgánico R' (R' = alquilo) lleva a una disminución en el grado de condensación de los átomos de silicio trifuncionales ^[82-83]. Por otra parte, el enlace Si-C que liga covalentemente ambas redes es estable en las condiciones de hidrólisis y condensación ^[82-84]. El número de elementos que permiten esta policondensación con conservación del enlace covalente metal-carbono es limitado.

Cuando el grupo orgánico ligado al átomo de silicio tiene una funcionalidad reactiva y se polimeriza orgánicamente, pueden presentarse restricciones estéricas muy importantes. Esto puede ocasionar que tanto el grado de polimerización orgánica como el de condensación inorgánica alcanzados en el material resulten pobres.

En la obtención de recubrimientos híbridos para la protección frente a la corrosión, la bibliografía especializada presenta un gran número de alternativas. La Figura 1.11 muestra la estructura química de algunos de los precursores más comunes y, la Tabla 1.5 detalla el nombre completo junto al grupo funcional que lo distingue.

El principal reto consiste en obtener capas resistentes a la corrosión respetando la integridad del sustrato, es decir usando tratamientos térmicos de sinterización con temperaturas suficientemente bajas como para no afectar las propiedades del metal. De ahí que este tipo de recubrimientos se haya extendido como pretratamientos de aleaciones ligeras como las de aluminio y magnesio.

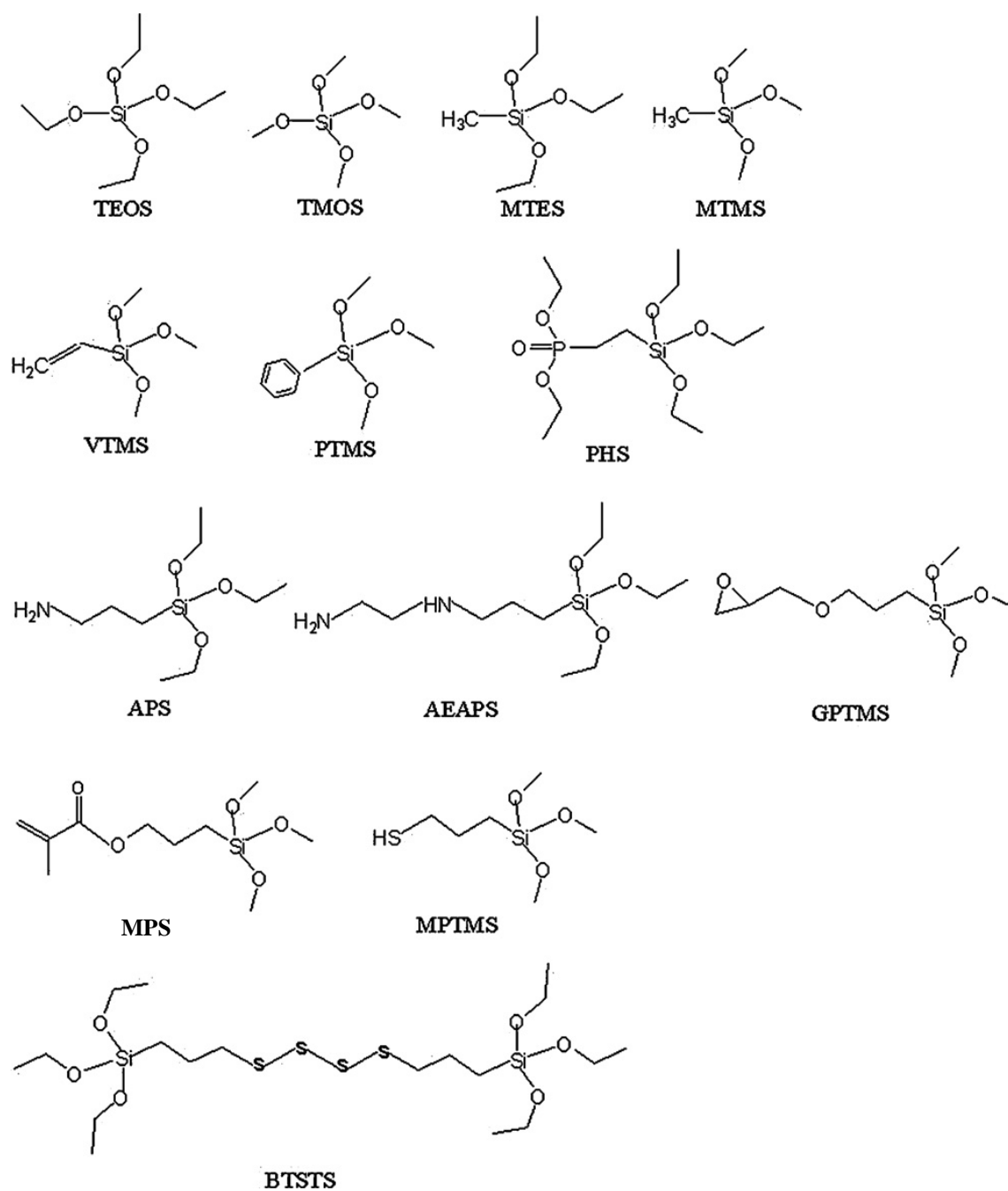


Figura 1.11. Estructura química de algunos precursores utilizados para obtener recubrimientos híbridos poliméricos por sol-gel

Tabla 1.5. Abreviatura, nombre químico y el grupo funcional característico de algunos de los precursores utilizados para obtener recubrimientos híbridos poliméricos sol-gel

Abreviación	Nombre químico	Grupos funcionales
TEOS	Tetraetilortosilicato	
TMOS	Tetrametilortosilicato	
MTES	Metiltrietoxisilano	Metilo
MTMS	Metiltrimetoxisilano	Metilo
VTMS	Viniltrimetoxisilano	Vinilo
PTMS	Feniltrimetoxisilano	Fenilo
PHS	Dietilfosfonatoetil trietoxisilano	Fosfonato
APS	3-Aminopropil trimetoxisilano	Amino
AEAPS	3-(2-Aminoetil)aminopropil trimetoxisilano	Amino
GPTMS	3-Glicidoxipropil trimetoxisilano	Glicido
MPS	γ -Metacriloxipropil trimetoxisilano	Metacrilato
MPTMS	γ -Mercaptopropil trimetoxisilano	Mercapto
BTSTS	Bis-[3-(trietoxisilil)- propil]tetrasulfuro	Sulfuro

La Figura 1.12 muestra un esquema simplificado del mecanismo de unión entre las moléculas de silano derivadas de los alcóxidos y alquilalcóxidos con la capa de óxido/hidróxido de las superficies metálicas antes y después de la sinterización de un recubrimiento de este tipo. La temperatura de sinterización debe consolidar el enlace covalente que asegura las propiedades de adherencia del recubrimiento.

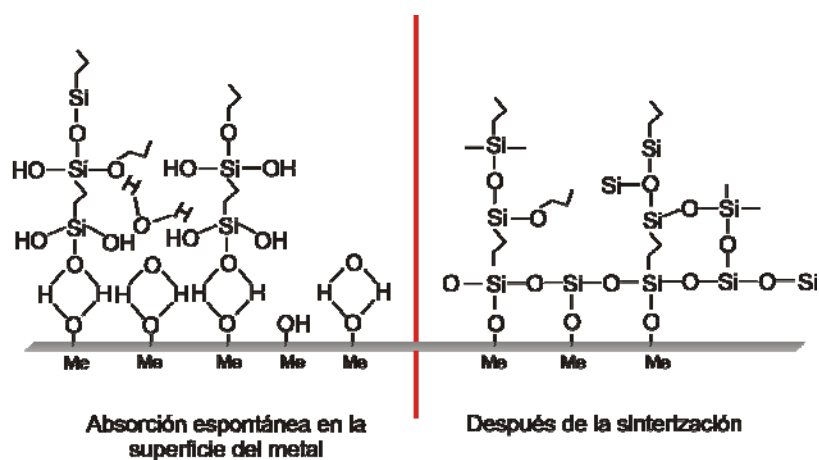


Figura 1.12. Esquema del mecanismo de unión entre las moléculas de silano y la capa de óxido/hidróxido de las superficies metálicas. Antes de la condensación: Interfase de enlaces de hidrógeno, y después de la condensación: interfase de enlaces covalentes Me-O-Si

La estabilidad de la interfase recubrimiento/sustrato metálico es crucial para el comportamiento de protección frente a la corrosión a largo plazo. En relación a los alquilalcóxidos, el grupo funcional se selecciona en la mayoría de los casos buscando afinidad con las pinturas orgánicas usadas para conformar un sistema de protección completo. Para asegurar las propiedades barrera, es necesario incluir agentes de entrecruzamiento que permitan la interconexión entre ambas redes, orgánica e inorgánica.

En el esquema, los grupos silanoles -SiOH- se adsorben espontáneamente en la superficie del metal a través de enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. Tras el secado y condensación se forman enlaces covalentes metal-siloxano (Me-O-Si) en la interfase metal/recubrimiento. La superficie de las capas de óxido natural que se forman sobre el metal en condiciones ambientales genera grupos hidroxilo, que participan en reacciones de condensación para formar uniones químicas entre el metal y la película de sol-gel, Me-O-Si , desarrollando enlaces estables.

Los recubrimientos finos (espesores en torno a 200 nm) ofrecen propiedades superiores de adherencia pero propiedades barreras inferiores. Mientras que los recubrimientos más gruesos (espesores en torno a 5 μm) se comportan como mejores barreras presenta más defectos y tienden a generar tensiones internas, que pueden afectar a la interfase entre el sustrato y el recubrimiento sol-gel. En comparación con las películas anódicas, donde el anclaje mecánico es la fuerza motriz para la adhesión a la pintura, los recubrimientos sol-gel se adhiere al sustrato por medio de enlaces químicos fuertes. La interfase entre un recubrimiento anódico y la pintura es prácticamente indetectable ya que la pintura penetra en los poros del anodizado. Mientras que una interfase entre un recubrimiento sol-gel y el sustrato metálico es más débil, ya que, a pesar de que el sustrato tenga una capa superficial de óxido, ésta no es equivalente a un anodizado, por lo que las propiedades de adherencia pueden verse afectadas durante su servicio y dependen directamente del enlace químico formado durante la sinterización del recubrimiento ^[29a].

Los recubrimientos híbridos poliméricos presentan una amplia formulación de composiciones, con un aumento bastante significativo en espesores y reducción de las temperaturas necesarias para su consolidación. Los recubrimientos híbridos poliméricos han sido aplicados en diferentes sustratos metálicos, y sus composiciones combinan diferentes precursores, siendo los alquilalcóxidos con grupos epoxídicos son los más ampliamente utilizados. Estas composiciones garantizan en principio una buena compatibilidad y unión con las pinturas epoxi.

En 1997, Pilz y Rörmich ^[85] prepararon 13 composiciones sol-gel basadas en redes inorgánicas de sílice y circona para la protección a la corrosión/abrasión del bronce, en las el GPTMS y MPS se incorporaban como formadores de red. Adicionalmente, otros precursores híbridos derivados de alquilalcóxidos de silicio con grupos poliméricos no polimerizables (grupos fenilos, metilos o propilos) se agregaron en menor proporción para ajustar las propiedades de los recubrimientos, como el carácter hidrofóbico o hidrofílico y la elasticidad. Las diferentes composiciones permitieron obtener recubrimientos híbridos – depositados por pulverización automática sobre bronce – con espesores entre 4 y 8 μm en monocapa y de 10-12 μm en bicapa. Los ensayos de deterioro a la intemperie mostraron que los recubrimientos base epoxi (con la presencia de grupos fenilos en la estructura)

presentan buenas propiedades de adherencia tras 168 horas de exposición sin señales de degradación o corrosión del material. Por otro lado, los recubrimientos base metacrilato sufrieron mayor degradación, ya que la red formada con los alquilcirconatos no estaba suficientemente condensada y la estructura era mucho más inestable ^[85].

Osborne y col. ^[86] formularon y caracterizaron diferentes recubrimientos combinando soles base epoxi con resinas epoxídicas, cuya relación porcentual del sol en la resina llegó hasta el 45% en volumen. Los precursores del grupo epoxídico fueron el GPTMS y el 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano. Incluyeron, adicionalmente, nanopartículas de aluminio y sales de cerio, calcio y potasio, para evaluar su efecto inhibidor. Los espesores de los recubrimientos alcanzaron las 10 μm de espesor y la evaluación en niebla salina mostró una resistencia a la corrosión de hasta 365 horas en recubrimientos sin inhibidores. Aunque los autores no proponen ningún tipo de mecanismo de protección por parte de los inhibidores, cabe destacar que en los ensayos de niebla salina los recubrimientos mostraron la aparición de ampollas con acumulación de productos de corrosión y/o de los mismos inhibidores, después de solo 96 horas. Otros autores ^[87] profundizaron en este campo, incorporando nanopartículas de sílice a las mezclas epoxídicas con el fin de favorecer el enlace Si-O-Al. Los estudios revelaron que el tamaño de las nanopartículas influye drásticamente en las propiedades de estabilidad del recubrimiento y de resistencia a la corrosión, siendo mejor cuando más pequeñas son y mejor distribuidas están en la matriz epoxídica.

Sayilkan y col. ^[88] desarrollaron un recubrimiento híbrido sol-gel a partir de precursores de alcoxisilano, como APS, AEAPS, GPTMS y MPS. Los recubrimientos se depositaron por pulverización sobre sustratos de aluminio, y se curaron con radiación ultravioleta y térmica. Distintos ensayos normalizados ASTM mostraron que los recubrimientos tienen muy buena adherencia a la superficie, alta estabilidad química, mecánica y térmica. Los resultados indican que cuando estos recubrimientos se tratan a 180 °C, las propiedades de resistencia química mejoran. Sin embargo, a 120 °C los ensayos mostraron poca o ninguna resistencia química. Esta influencia de la temperatura también es notable en sistemas similares epoxi-circona; de ahí que hayan tenido mayor éxito en aleaciones que soportan temperaturas más altas, como el magnesio AZ-31 ^[89] y el AA1050 ^[90], que presentan propiedades barrera medidas a través de curvas de polarización anódicas.

En el caso de aleaciones ligeras de aluminio, como AA2024 y AA7075, la corrosión por picaduras hace indispensable incorporar compuestos inhibidores de la corrosión ^[36b, 86] a las composiciones híbridas. La mayoría de investigaciones en este campo se enfocan en determinar cómo afectan los inhibidores a la matriz sol-gel y las posibles reacciones químicas que pueden ocurrir, con el fin de maximizar las propiedades barrera y las características de la inhibición de la corrosión en los recubrimientos. Wang y col. ^[91] estudiaron el efecto de la preparación superficial del AA2024 sobre la deposición de un recubrimiento híbrido epoxi-circona. Los resultados muestran que las mejores propiedades de resistencia a la corrosión se obtienen cuando el aluminio es desengrasado sin tratamientos químicos de limpieza. Por otro lado, Khanna y col. ^[92] determinaron que las propiedades de resistencia a la corrosión son mejores cuando mayor es el contenido de GPTMS.

Voevodin y col.^[93] formularon los mecanismos que tiene lugar cuando se desarrolla una picadura en recubrimientos híbridos de ZrO_2 -TEOS-GPTMS y de SiO_2 -vinilpolímero. Los autores proponen un mecanismo de dos etapas en el desarrollo de las picaduras sobre AA2024-T3. Una etapa inicial de baja corriente asociada con la penetración del electrolito y la iniciación de la picadura a través del recubrimiento, y la segunda etapa de alta corriente, asociada con el crecimiento activo de la picadura en las regiones de la superficie del metal. El crecimiento de la picadura es causado por las fisuras en el recubrimiento, y la posterior deslaminación es el resultado de la presión de los productos de corrosión y los gases.

Voevodin y col.^[94] caracterizaron un sistema compuesto por un recubrimiento epoxi-circona y una capa de pintura con y sin cromo para el AA2024. Los sistemas se evaluaron electroquímicamente en una solución de Harrison y el sistema en el que la pintura contenía cromo mostró el mejor comportamiento frente a la corrosión. Por otro lado, el sistema sin pintura evidenció que la corrosión se desarrolla en las áreas donde la adherencia al sustrato es débil, que al no tener un inhibidor en el sistema de protección lo hace insuficiente, reduciendo su tiempo de vida drásticamente a horas. Los mismos autores^[94], con el fin de evitar este problema causado por los defectos y porosidades del material, desarrollaron recubrimientos epoxi-circona dopados con inhibidores de la corrosión: cromato de sodio, nitrato de cerio, molibdato de sodio y vanadato de sodio. Los espesores alcanzados fueron de 3 y 4 μm . La caracterización electroquímica a través de ensayos potenciodinámicos en rangos anódicos – en NaCl 3,5% en peso – mostraron que los recubrimientos dopados con nitrato de cerio y cromato de sodio conservan las mejores propiedades barrera a diferencia de las sales de sodio que generan un efecto negativo. Aunque queda bien demostrado el efecto positivo del cerio y el cromo en los recubrimientos, los autores no dan detalles sobre los mecanismos de inhibición de los compuestos o la interacción con la matriz híbrida.

Aunque los recubrimientos epoxi-circona, han sido objeto de varios estudios, la presencia de circona aumenta la rigidez del recubrimiento, por lo que se han usado sistemas base sílice como alternativas para conferir al recubrimiento mayor flexibilidad^[95]. Wu y colaboradores^[96] afirman que la relación molar de GPTMS/TEOS tiene una influencia crucial en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos híbridos sol-gel TEOS-GPTMS-PDMS, y se obtienen las mejores propiedades anticorrosivas cuando esta relación es igual a 4.

Vreugdenhil y col.^[97] evaluaron el efecto de varios agentes de entrecruzamiento en sistemas binarios de TMOS y GPTMS para mejorar las propiedades barrera y reducir la porosidad en este tipo de recubrimientos. Sin embargo, los estudios electroquímicos por impedancia compleja no mostraron efectos significativos sobre las propiedades protectoras de los recubrimientos.

En otros trabajos se han evaluado aspectos como la incorporación de inhibidores orgánicos e inorgánicos^[98]. Van Ooij y col.^[99] adicionaron inhibidores de corrosión (tolitriazol, benzotriazol y sales de cerio inorgánicas) a recubrimientos sol-gel y estudiaron sus propiedades anticorrosivas en soluciones 0,5 M de NaCl . Se encontró que los inhibidores orgánicos de tolitriazolina mejoran la resistencia global a la corrosión de la aleación de AA2024-T3, pero no se observó comportamiento de

auto-reparación en los recubrimientos, mientras que los inhibidores inorgánicos de cerio mostraron la propiedad de proteger una superficie metálica expuesta al ataque corrosivo^[100].

Khramov y colaboradores^[101] añadieron inhibidores en el sistema híbrido para mejorar la capacidad anticorrosiva de los recubrimientos. En este caso, TMOS y GPTMS se hidrolizaron en condiciones ácidas, usando el inhibidor orgánico β -ciclodextrina y como agente de entrecruzamiento la dietilenetriamina (DETA). Se prepararon recubrimientos sobre AA2024-T3 con muy buenas propiedades barrera y de inhibición, ya que los inhibidores orgánicos pueden lixiviarse en la región del área afectada, otorgándole capacidad de auto-reparación frente al ataque de corrosión localizada.

Voevodin y colaboradores^[102] desarrollaron recubrimientos nanopartículados denominados SNAP (Self-Assembled Nanophase Particle) a través de la formación in-situ en procesos acuosos de sol-gel. Las nanopartículas funcionalizadas de sílice pueden variar el tamaño dependiendo de la relación alcóxidos/agua. Los primeros recubrimientos preparados a partir de TMOS y GPTMS permitieron obtener espesores en entorno a 1 μm con una adherencia homogénea a la superficie de la aleación de aluminio según estudios de AFM. El mismo grupo trabajó en modificar la parte externa de las nanopartículas para obtener diferentes funcionalidades, especialmente para favorecer la adherencia a las pinturas en sistemas de protección completos^[103]. Paralelamente^[103a], se realizó la incorporación de inhibidores de la corrosión orgánicos (aminopiperidina, aminopiperazina y mercaptobenzotriazol) en una concentración del 0,5 % en peso al sol SNAP. Las curvas de polarización potenciodinámicas muestran que todos los inhibidores tienen un efecto positivo en comparación al recubrimiento sin dopar, reduciendo la densidad de corriente de corrosión en dos órdenes de magnitud. Sin embargo, no hay una descripción clara del efecto del inhibidor. En sus trabajos incluyen la caracterización de sistemas combinando el recubrimiento SNAP con capas de acabado e imprimación epoxi con cromatos. Estas últimas alcanzan una resistencia en niebla salina de hasta 2000 horas de exposición.

Los recubrimientos híbridos base epoxi muestran buenos comportamientos frente a la corrosión, sin embargo, los problemas en cuanto a la temperatura y la porosidad de los mismos es una constante en la mayoría de los trabajos, principalmente en aleaciones ligeras susceptibles a temperaturas superiores a los 120°C. En 2009, Wang y col.^[104] publican la preparación de un recubrimiento epoxi-sílice de 1 μm con la incorporación de nitrato de cerio como inhibidor de la corrosión, sinterizado a temperatura ambiente. El comportamiento electroquímico evaluado a través de impedancia electroquímica, en una solución de NaCl al 3,5% en peso, muestra una resistencia de más de 400 horas conservando valores de impedancia $10^6 \Omega\text{cm}^2$. Los espectros muestran también una caída de la impedancia a altas frecuencias en función del tiempo de inmersión, correspondiendo a la pérdida de propiedades barrera. Las curvas de polarización anódicas revelan que el recubrimiento presenta 200 mV de tramo pasivo con una intensidad de corriente dos órdenes de magnitud menor al sustrato base.

Por otro lado, los recubrimientos híbridos base metacrilato han tenido mayor aplicación en la protección de aceros, usando temperaturas de hasta 300 °C^[105], tanto en sistemas funcionalizados con circonita^[106] como con sílice^[107]. Otros trabajos han explorado sus propiedades de resistencia,

destacando su alta resistencia al desgaste y al rayado, aunque poco se ha indagado en relación a su resistencia a la corrosión ^[108].

La principal motivación de esta tesis fue potenciar las propiedades anticorrosivas observadas en los sistemas de protección precedentes y obtener sistemas de protección que combinen la protección pasiva (barrera física frente al electrolito) que ofrece un recubrimiento sin defectos con la acción de inhibición. Aunque puede encontrarse una gran cantidad de publicaciones acerca del uso de inhibidores, la comprensión de cómo estos inhibidores afectan la matriz de sol-gel y reducen la corrosión no está clara. Es necesario continuar investigando en los procesos de síntesis y en los mecanismos de protección con el objeto de mejorar los efectos barrera y las propiedades de inhibición de los recubrimientos.

REFERENCIAS

- [1] S. Wernick and R. Pinner, *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its alloys*, Finishing Publication, Teddington, UK, **1986**, p.
- [2] a) C. Vagel, *Corrosion of Aluminum*, Oxford, **2004**, p; b) J. R. Davis, *ASM Specially Handbook* **2004**, 579-664; c) D. J. Altenpohl, *Aluminium: Technology, Applications and Enviroment*, The Aluminium Association and the Minerals, USA, **1998**, p.
- [3] W. F. Smith, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los materiales* Florida, **2001**, p.
- [4] T. U. o. L. European Aluminium Association and MATTER in *aluMATTER*, Vol. 2001 **2009**, pp. aluMATTER is a freely-accessible, award-winning website that provides innovative and interactive e-learning resources for aluminium science and technology.
- [5] D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company, New York, **1992**, p.
- [6] *Metals Handbook*, Cleveland, Ohio, **1961**, p.
- [7] P. Campestri in *Microstructure-related Quality of Conversion Coatings on Aluminium Alloys*, Vol. Doctor Netherlands Institute, **2002**, p. 247.
- [8] a) K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, S. V. Lamaka and M. G. S. Ferreira, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 5515-5528; b) Totten and MacKenzie, *Handbook of Aluminium*, Marcel Dekker, **2003**, p.
- [9] M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, **1986**, p.
- [10] K. R. Trethewey and J. Chamberlain, *Corrosion for Science and Engineering*, Essex, England **1995**, p.
- [11] M. Reboul, T. Warner, H. Mayet and B. Baroux, *Corrosion Reviews* **1997**, 15, 471-496.
- [12] F. D. Bogar and F. D. Foley, *Journal of the Electrochemical Society* **1973**, 119, 462-464.
- [13] a) P. Campestri, E. P. M. van Westing, H. W. van Rooijen and J. H. W. de Wit, *Corrosion Science* **2000**, 42, 1853-1861; b) P. Campestri, H. Terry, A. Hovestad and J. H. W. d. Wit, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 176, 365; c) M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak and M. G. S. Ferreira, *Corros. Sci.* **2005**, 47, 3368.
- [14] I. T. E. Fonseca, N. Lima, J. A. Rodrigues, M. I. S. Pereira, J. C. S. Salvador and M. G. S. Ferreira, *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 353.
- [15] a) Y. L. Cheng, Z. Zhang and F. H. Cao, *Corros. Sci.* **2004**, 46, 1649; b) G. Kiourtsid and S. M. Skolianos, *Mater. Sci. Eng.* **1998**, 248, 165.
- [16] R. G. Buchheit, M. A. Martinez and L. P. Montes, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 119.
- [17] a) D. L. Hawke, J. E. Hillis and W. Unsworth, *Preventive Practice for Controlling the Galvanic Corrosion of Magnesium Alloys*, International Magnesium Association, Toronto, **1988**, p; b) G. Song and A. Atrens, *Advanced Engineering Materials* **2003**, 5, 837.
- [18] a) Y. J. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C. J. Chu and J. H. Osborne, *Progress in Organic Coatings* **2001**, 41, 226; b) R. L. Twite and G. P. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings* **1998**, 33, 91.
- [19] L. Fedrizzi, M. Bianchi and i. L. p. d. s. Manuale di trattamenti e finiture, Milano, **2003**, p.
- [20] J. Konieczny, L. A. Dobrzański, K. Labisz and J. Duszczyk, *Journal of Materials Processing Technology* **2004**, 157, 718-723.
- [21] E. Zhuravlyova, L. Iglesias-Rubianes, A. Pakes, P. Skeldon, G.E. Thompson, X. Zhou, T. Quance, M. J. Graham, H. Habazaki and K. Shimizu, *Corrosion Science* **2002**, 44 2153-2159.
- [22] V. Lopez, J. A. Gonzalez, E. Otero, E. Escudero and M. Morcillo, *Surface and Coatings Technology* **2002**, 153 235-244.
- [23] E. P. EP1233084.
- [24] a) R. C. Furneaux, G. E. Thompson and G. C. Wood, *Corros. Sci.* **1979**, 19, 63; b) M. F. Abd Rabbo, J. A. Richardson and G. C. Wood, *Corrosion Science* **1978**, 18, 117-123.
- [25] G. Goeminne, A. Hubin, H. Terry and J. Vereecken, *Proceedings of the 1st International Symposium on Aluminium Surface Science And Technology* (Antwerp, Belgium) **1997**, p. 157.
- [26] a) J. D. Ramsey and R. McCreery, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146; b) J. D. B. Sharman, (Antwerp, Belgium) **1997**, p. 118.
- [27] L. Friberg, G. F. Nordberg and V. B. Vouk, *Handbook of Toxicology of Metals*, Amsterdam **1986**, p.
- [28] J. L. Vermeulen, *Surfair Conference* (Biarritz, Francia) **2008**.

- [29] a) D. Raps in *Development of a Self-healing Corrosion Protection Coating System for High Strength Aluminium Alloys*, Vol. Ph-D EADS, München/Germany, **2008**, p. 181; b) K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, O. V. Karavai and M. G. S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings* **2008**, 63, 352-361.
- [30] A. D. Mercer, *Mater. Performance* **1990**, 29, 45.
- [31] K. C. Emregül and A. A. Aksaüt, *Corros. Sci* **2003**, 45, 2415.
- [32] C. B. Breslin, G. Treacy and W. M. Carroll, *Corros. Sci* **1994**, 36, 1143.
- [33] a) B. A. Shaw, G. D. Davis, T. L. Fritz and K. A. Oliver, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 359; b) C. Monticelli, G. Grunoro, A. Frignani and G. Trabanelli, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 706.
- [34] M. A. Jakab, F. Presuel-Moreno and J. R. Scully, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, B244.
- [35] M. Iannuzzi and G. S. Frankel, *Corrosion* **2007**, 63, 672.
- [36] a) L. Fedrizzi, F. Deflorian, S. Rossi and P. L. Bonora, *Materials Science Forum* **1998**, 289-292, 485-498; b) N. Voevodin, C. Jeffcoate, L. Simon, M. Khobaib and M. Donley, *Surface and Coatings Technology* **2001**, 140, 29-34; c) M. A. Smit, J. A. Hunter, J. D. B. Sharman, G. M. Scamans and J. M. Sykes, *Corros. Sci* **2004**, 46, 1713; d) O. Lunder, C. Simensen, Y. Yu and K. Nisancioglu, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 184, 278.
- [37] a) K. K. S. Kumar, S. Geetha and D. C. Trivedi, *Current Applied Physics* **2005**, 5, 603; b) J. L. Wojkiewicz, S. Fauveaux and J. L. Miane, *Synthetic Metals* **2003**, 135, 127; c) O. Yavuz, M. K. Ram, M. Aldissi, P. Poddar and H. Srikanth, *Synthetic Metals* **2005**, 151, 211.
- [38] a) B. Davo and J. d. Damborenea, *J. Electrochim. Acta* **2004**, 49, 4957; b) A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana and M. Marcos, *J. Alloys Compd.* **2001**, 323, 855; c) M. A. Arenas, M. Bethencourt, F. J. Botana, J. d. Damborenea and M. Marcos, *Corros. Sci.* **2001**, 43, 157.
- [39] M. Balasubramanian, C. A. Melendres and A. N. Mansour, *Thin Solid Films* **1999**, 347, 178-183.
- [40] B. R. W. Hinton, *J. Alloys Compd.* **1992**, 180, 15-25.
- [41] a) D. Ho, N. Brack, J. Scully, T. Markley, M. Forsyth and B. Hinton, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, B392; b) F. Mansfeld and Y. Wang, *British Corrosion Journal* **1994**, 29, 194-200; c) V. Moutarlier, M. P. Gigandet, J. Pagetti and B. Normand, *Surface and Coatings Technology* **2002**, 161, 267-274.
- [42] P. R. Roberge, *Handbook of Corrosion Engineering*, **2000**, p.
- [43] a) M. A. Quiraishi, J. Rawat and M. Ajmal, *Corrosion* **1998**, 54, 996; b) E. Khamis and M. Atea, *Corrosion* **1994**, 50, 106; c) M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, S. K. Poznyak and M. G. S. Ferreira, *Corrosion Science* **2005**, 47, 3368-3383; d) M. M. Stefenel, B. M. Vuano and C. E. Mayer, *Corrosion* **2001**, 57, 898; e) G. Gusmano, P. Labella, G. Montesperelli, A. Privitera and S. Tassianari, *Corrosion* **2006**, 62, 576.
- [44] a) S. Pruneanu, E. Veress, I. Marian and L. Oniciu, *Journal of Materials Science* **1999**, 34; b) C. Y. Kwong, A. B. Djuricic, P. C. Chiu, K. W. Cheng and W. K. Chang, *Chemical Physical Letters* **2004**, 384, 372; c) J. S. Lee, G. H. Gu, H. Kim, J. S. Suh, I. Han, N. S. Lee, J. M. Kim and G. S. Park, *Synthetic Metals* **2001**, 124, 307-310; d) M. Al-Ibrahim, H. K. Roth and M. Schroedner, *Organic Electronics* **2005**, 6, 65; e) E. Arici, H. Hoppe, F. Schäffler, D. Meissner, M. A. Malic and N. S. Sariciftci, *Thin Solid Films* **2004**, 451, 612; f) C. C. Wamser, H. Kim and J. Lee, *Optical Materials* **2002**, 21; g) J. O. Iroh, Y. Zhu, K. Shah and K. Levine, *Progress in Organic Coatings* **2003**, 47; h) C. B. Breslin, A. M. Fenelon and K. G. Conroy, *Materials and Design* **2005**, 26.
- [45] a) I. Strawbridge and P. F. James, "Glass formation from gels", *High Performance glasses*, New York, **1992**, p; b) A. Durán, *Boletín de la Sociedad de Cerámica y Vidrio* **1986**, 25.
- [46] J. D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1982**, 48, 1-10.
- [47] a) E. H. Rabinovich, J. B. MacChesney, D. W. Johnson and J. R. Simpson, *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, 63, 155-161; b) R. K. Iler, *The chemistry of silica*, New York (USA) **1979**, p.
- [48] C. J. Brinker and G. W. Sherer, *Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, San Diego, **1990**, p.
- [49] a) M. Guglielmi and G. Carturan, *Journal os Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 16-30 ; b) R. W. Jones, *Fundamental principles of sol-gel technology*, London, **1989**, p.
- [50] C. J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 31-50.
- [51] G. W. Sherer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 100, 77-92
- [52] C. J. Brinker, *Journal os Non-Crystalline Solids* **1982**, 48, 47-64.
- [53] a) L. D. Landau and B. Levich, *Acta. Physicochim U.R.S.S.* **1942**, 17, 42 ; b) L. E. Scriven, *Mat. Res. Soc. Symp. Soc.* **1988**, 121, 717
- [54] R. P. Spiers, C. V. Subaraman and W.L.Wilkinson, *Chem Eng. Sci.* **1974**, 29, 389

- [55] a) M. A. Aegerter, J. Puetz, G. Gasparro and N. Al-Dahoubi, *Optical Materials* **2004**, 26; b) J. Puetz, G. Gasparro and M. A. Aegerter, *Thin Solid Films* **2003**, 40
- [56] M. Langlet., *Thin Solid Films* **2001**, 71 398-399.
- [57] a) C. Löser and C. Rüssel, *Glass Sci. Technol.* **2000**, 73 No. 9; b) C. Löser and C. Rüssel., *Glass Sci. Technol.* **2001**, 74 No. 4.
- [58] S. Sakka, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1994**, 2, 451
- [59] a) M. J. Drews, M. Williams and M. Barr, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4772-4783; b) J. Gallardo, P. Galliano and A. Durán, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2001**, 21, 65-74; c) A. Durán, Y. Castro, M. Aparicio, A. Conde and J. J. Damborenea, *Int. Mater. Rev.* **2007**, 52(3), 175-192; d) D. Wang and G. P. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings* **2009**, 64, 327-338; e) T. L. Metroke, R. L. Parkhill and E. T. Knobbe, *Progress in Organic Coatings* **2001**, 41, 233-238.
- [60] a) L. G. O. De Santics, N. Pellegrini, C. Parodi, A. Marajofsky, A. Durán, *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, 121, 338-343 ; b) N. P. J. Damborenea, A. Durán, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1995**, 4, 239-244; c) D. F. M. Guglielmi, P. Innocenzi, P. Colombo, M. Gobbin, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 147-148, 474-449; d) P. D. L. N. M. Atik, L.A. Avaca, M.A. Aegerter, J.J. Zarzycki, *J. Mater. Sci. Lett.* **1994**, 13, 1081.
- [61] a) *Handbook of Sol-gel Science and Technology, Processing, Characterization and Applications*, London, **2004**, p; b) Y. Castro in *Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel*, Vol. Ph D. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, **2003**, p. 255; c) M. Guglielmi, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1997**, 8, 443-449.
- [62] O. de Sanctis, L. Gómez, N. Pellegrini and A. Durán, *Surface and Coatings Technology* **1995**, 70, 251-255.
- [63] N. Özer, J. P. Cronin, Y. J. Yao and A. P. Tomsia, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1999**, 59, 355-366.
- [64] K. Kato, *Journal of Materials Science* **1993**, 28, 4033-4036.
- [65] R. G. Biswas, J. L. Woodhead and A. K. Bhattacharaya, *Journal of Materials Science Letters* **1997**, 16, 1628-1633.
- [66] D. C. L. Vasconcelos, J. A. N. Carvalho, M. Mantel and W. L. Vasconcelos, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 273, 135-139.
- [67] M. Simões, O. B. G. Assis and L. A. Avaca, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, 273, 159-163.
- [68] J. F. Quinson, C. Chino, A. M. De Becdelievre, C. Guizard and M. Brunel, *Journal of Materials Science* **1996**, 31, 5179-5184.
- [69] a) M. A. A. M. Atik, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271 ; b) Y. C. C. C.X. Shen, C.J. Lin, *Thin Solid Films* **2005**, 489, 130-136; c) J. D. F. R. A.L. Nelson, J.L. Woodhead, J.A. Cairns, J.A.A. Crossley., *Thin Solid Films* **1981**, 81 ; d) J. Z. M. Atik, *J. Mater. Sci.* **27** **1994**.
- [70] J. A. S. F. Czerwinski, *Thin Solid Films* **1996**, 289, 213 - 219.
- [71] L. F. R. Di Maggio, S. Rossi, P. Scardi, *Thin Solid Films* **1996**.
- [72] a) R. Di Maggio, S. Rossi, L. Fedrizzi and P. Scardi, *Surface and Coatings Technology* **1997**, 89, 292-298; b) R. Di Maggio, A. Tomasi and P. Scardi, *Materials Letters* **1997**, 31, 345-349.
- [73] A. N. P. P. Trzaskoma-Paulette, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1307-1310.
- [74] E. T. N. Maliavski, P. Innocenzi, D. Festa, M. Guglielmi, L. Mancinelli, D. Esposti, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1995**, 15, 337-342.
- [75] a) R. J. T. A. E. Hughes, B. R. W. Hinton, L. Wilson, *Surf. Interface Anal.* **1995**, 23, 540-550; b) L. W. B. R. W. Hinton, *Corros. Sci* **1989**, 29, 967-975.
- [76] H. Hasannejad, M. Aliofkhazraei, A. Shanaghi, T. Shahrabi and A. R. Sabour, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 4792-4799.
- [77] J. J. D. P. Galliano, M. J. Pascual, A. Durán, *J. Sol- Gel Sci. Techn.* **1998**, 13, 723-727.
- [78] M. A. Villegas, M. Aparicio and A. Durán, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, 218, 146-150.
- [79] a) B. F. Y. Castro, R. Moreno, A. Durán, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, 23 (2), 187-189; b) C. S. M. Mennig, A. Durán, J. J. Damborenea, M. Guglielmi, G. Brusatin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, 13, 717-722.
- [80] a) M. Aparicio in *Sistemas de Protección Antioxidantes de Materiales Compuestos C/SiC*, Vol. Doctor Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, **1998**, p. 351; b) S. Pellice in *Desarrollo y aplicaciones de materiales híbridos orgánico-inorgánicos basados en trialcóxidos y tetraalcóxidos*, Vol. PhD Materiales. Universidad Nacional de Mar del Plata, Mar del Plata, **2005**.

- [81] C. S. P. Gómez-Romero, *Functional Hybrid Materials*, **2004**, p.
- [82] A. Jitianu, A. Britchi, C. Deleanu, V. Badescu and M. Zaharescu, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 319, 263
- [83] M. P. J. Peeters, W. J. J. Wakelkamp and A. P. M. Kentgens, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1995**, 189.
- [84] Y. Wei, D. Yang, M. C. Kels and K. Y. Qiu, *Materials Science and Engineering* **1998**, 6.
- [85] M. Pilz and H. Rörmich, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1997**, 8, 1071-1075.
- [86] Y. J. Du, M. Damron, G. Tang, H. Zheng, C. J. Chu and J. H. Osborne, *Progress in Organic Coatings* **2001**, 41, 226-232.
- [87] a) M. A. de Luca, M. Martinelli and C. C. T. Barbieri, *Progress in Organic Coatings* **2009**, 65, 375-380; b) K. Y. Huang, C. J. Weng, S. Y. Lin, Y. H. Yu and J. M. Yeh, *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 112, 1933-1942; c) G. Hernández-Padrón, M. García-Garduño and F. Rojas-González, *Pigment and Resin Technology* **2010**, 39, 195-202.
- [88] H. Sayilkan, Ş. Şener, E. Şener and M. Sülü, *Materials Science* **2003**, 39, 733-739.
- [89] S. V. Lamaka, M. F. Montemor, A. F. Galio, M. L. Zheludkevich, C. Trindade, L. F. Dick and M. G. S. Ferreira, *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 4773-4783.
- [90] a) Z. Feng, Y. Liu, G. E. Thompson and P. Skeldon, *Surface and Interface Analysis* **2010**, 42, 306-310; b) Z. Feng, Y. Liu, G. E. Thompson and P. Skeldon, *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 3518-3527.
- [91] P. Álvarez, A. Collazo, A. Covelo, X. R. Nóvoa and C. Pérez, *Progress in Organic Coatings* **2010**, 69, 175-183.
- [92] S. S. Pathak and A. S. Khanna, *Progress in Organic Coatings* **2008**, 62, 409-416.
- [93] N. T. G. N.N. Voevodin, W.S. Soto, L.S. Kasten, J.T. Grant, F.E. Arnold, M.S. Donley, *Prog. Org. Coat.* **2001**, 41
- [94] N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev and M. S. Donley, *Progress in Organic Coatings* **2005**, 52, 28-33.
- [95] N. Pirhady Tavandashti, S. Sanjabi and T. Shahrabadi, *Progress in Organic Coatings* **2009**, 65, 182-186.
- [96] C. M. C. K.H. Wu, T.F. Yeh, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, 201
- [97] A. J. Vreugdenhil, V. J. Gelling, M. E. Woods, J. R. Schmelz and B. P. Enderson, *Thin Solid Films* **2008**, 517, 538-543.
- [98] a) D. Zhu and W. J. van Ooij, *Corrosion Science* **2003**, 45, 2163-2175; b) A. Pepe, M. Aparicio, S. Ceré and A. Durán, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 348, 162-171; c) L. S. Kasten, J. T. Grant, N. Grebasch, N. Voevodin, F. E. Arnold and M. S. Donley, *Surface and Coatings Technology* **2001**, 140, 11-15; d) M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, K. A. Yasakau, I. M. M. Salvado and M. G. S. Ferreira, *Electrochimica Acta* **2005**, 51, 208-217.
- [99] a) D. Z. V. Palanivel, W.J. Van Ooij, *Prog. Org. Coat.* **2003**, 47 ; b) W. J. V. O. D. Zhu, *Corros. Sci.* **2003**, 45 ; c) W. J. V. O. D. Zhu, *Corros. Sci.* **2003**, 45 2163; d) W. J. V. O. D. Zhu, *Prog. Org. Coat.* **2004**, 49
- [100] W. J. van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J. A. Lamar and M. Stacy, *Silicon Chemistry* **2006**, 3, 11-30.
- [101] N. N. V. A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, M.S. Donley, *Thin Solid Films* **2004**, 447.
- [102] V. N. B. N.N. Voevodin, M. Khobaib, M.S. Donley, *Prog. Org. Coat.* **2003**, 47.
- [103] a) A. N. Khramov, V. N. Balbyshev, N. N. Voevodin and M. S. Donley, *Progress in Organic Coatings* **2003**, 47, 207-213; b) M. Khobaib, N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev and M. S. Donley, (Hyderabad) **2004**, pp. 602-612.
- [104] H. Wang and R. Akid, *Corrosion Science* **2007**, 49, 4491-4503.
- [105] M. Atik, F. P. Luna, S. H. Messaddeq and M. A. Aegerter, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1997**, 8, 517-522.
- [106] a) S. H. Messaddeq, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. C. Guastaldi and Y. Messaddeq, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**, 247, 164-170; b) T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. Limmer, C. Nguyen and G. Z. Cao, *Journal of Materials Science Letters* **2002**, 21, 251-255; c) G. Carbajal De La Torre, R. Nava Mendoza, M. A. Espinosa-Medina, A. Martinez-Villafane, J. G. Gonzalez-Rodriguez and V. M. Castaño, *British Corrosion Journal* **2002**, 37, 293-297.
- [107] D. A. López, N. C. Rosero-Navarro, J. Ballarre, A. Durán, M. Aparicio and S. Ceré, *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202, 2194-2201.
- [108] a) J. M. Yeh, C. J. Weng, W. J. Liao and Y. W. Mau, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 201, 1788-1795; b) J. M. Yeh, C. F. Hsieh, C. W. Yeh, M. J. Wu and H. C. Yang, *Polymer International* **2007**, 56, 343-349.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Este trabajo se ha desarrollado en el marco del Proyecto Europeo MULTIPROTECT, FP6-2003-NMP-NI-3 (011783). 2005-2009, un consorcio con 31 participantes de 10 países europeos. Han participado centros de investigación, universidades y empresas de la industria aeronáutica como EADS, HAI y IAI, además de PYMES de distintos sectores. El objetivo era desarrollar nuevos recubrimientos medio-ambientalmente aceptables resistentes a la corrosión, como alternativa a las capas de conversión de cromo (VI), claro referente de protección activa, pero prohibidos por su potencial cancerígeno.

Se propuso el método sol-gel como un proceso adecuado para la obtención de este tipo de recubrimientos debido a su flexibilidad y versatilidad, que permite obtener una gran variedad de estructuras y composiciones con funcionalidades y aplicaciones muy diversas. En este caso, y dado que los sustratos objeto de protección eran aleaciones ligeras, especialmente aluminio AA2024 que no soporta tratamientos térmicos por encima de 120°C sin perder sus propiedades mecánicas, el campo de capas aplicables se reducía considerablemente por lo cual la elección básica del consorcio fue la de aplicar recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos con temperaturas máximas de curado de 120°C. Por otra parte, y para mejorar la eficiencia frente a la corrosión, se planteaba introducir inhibidores de corrosión en estos recubrimientos, tanto en forma de nanopartículas como de sales de estos inhibidores.

En consecuencia, los objetivos de la tesis se desarrollaron en varias etapas:

1. **Evaluación de la capacidad de protección activa de los iones cerio.** Se estudió el mecanismo de protección activa provisto por los iones cerio, agregando sales de cerio a un electrolito, comparado con el mismo electrolito enriquecido con iones cromo y usando como referencia la aleación AA2024.
2. **Obtención de recubrimientos híbridos orgánico-inorgánico por la ruta sol-gel.** Estos recubrimientos son materiales híbridos de tipo II, formados por una red inorgánica y otra orgánica entrecruzadas y unidas entre sí mediante enlaces químicos, formando estructuras híbridas a nivel molecular. Las capas deben actuar como barrera frente a la penetración del electrolito y contener agentes inhibidores capaces de generar efectos de autoreparación. Por tanto, estos agentes deben ser capaces de migrar a la zona donde se produce la corrosión y precipitar, protegiendo la superficie afectada. La alternativa planteada en este trabajo se basa en el desarrollo de estructuras híbridas de base sílice en redes de metacrilato dopadas con sales de cerio.
3. **Obtención de recubrimientos vítreos de cerio.** El desarrollo de recubrimientos puros Ce_xO_y ha sido un objetivo esencial para aportar suficiente cantidad de inhibidor para prolongar la protección activa del sustrato. El carácter vítreo de estas capas es un factor crítico, ya que asegura una estructura más abierta y una mayor entalpía, en comparación con la correspondiente estructura cristalina, facilitando la difusión de iones cerio hacia los puntos de corrosión.

4. **Escalado de soles y recubrimientos sol-gel.** Dado que este trabajo es parte de un proyecto con aplicaciones industriales, el escalado de soles y métodos de deposición de los recubrimientos ha sido un objetivo básico. Por tanto, los soles que demostraron mejor comportamiento frente a la corrosión en el laboratorio se escalaron hasta 5 L de sol y se depositaron por pulverización automática robotizada sobre demostradores provistos por las empresas participantes en el centro IPA Fraunhofer Gesellschaft (Stuttgart, Alemania). Los demostradores recubiertos, protegidos por capas de imprimación y acabado, se ensayaron en EADS y Plalam mediante los ensayos normalizados establecidos para la industria aeronáutica y de cerramientos y electrodomésticos.

Para cumplir estos objetivos generales se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- I. Estudio de los mecanismos de protección provistos por los iones cerio sobre AA2024 a través de técnicas electroquímicas, como la espectroscopía de impedancia compleja y el ruido electroquímico.
- II. Síntesis de soles estables y homogéneos, mediante el control efectivo de las cinéticas de hidrólisis y condensación de los precursores inorgánicos, así como de los procesos de polimerización orgánica, optimizando composiciones y concentración para asegurar un comportamiento reológico estable.
- III. Obtención de recubrimientos adherentes, de espesor adecuado y sin grietas por inmersión y pulverización automática. Caracterización física, química y microestructural de los recubrimientos.
- IV. Caracterización electroquímica de los recubrimientos mediante curvas de polarización potencio-dinámica y Espectroscopía de Impedancia Compleja (EIC). Caracterización microestructural de los recubrimientos tras los ensayos electroquímicos. Estudio de los mecanismos de corrosión a través de la modelización del comportamiento electroquímico mediante circuitos equivalentes.
- V. Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos sol-gel con pinturas a través de ensayos normalizados de adherencia en seco y húmedo, niebla salina, corrosión filiforme y ensayo de inmersión-emersión alterna.

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este apartado se describen las técnicas utilizadas para la caracterización físico-química y electroquímica de soles y recubrimientos. Los puntos específicos relacionados con la preparación de las muestras y condiciones en que fue realizado cada ensayo se detallan en cada capítulo.

3.1. Reología

El estudio reológico de las soluciones se realizó utilizando un reómetro RS50 (Haake, Alemania). El sensor utilizado fue de tipo doble cono (placa de 60 mm de diámetro, DC60/2°) y el volumen de muestra necesario es de 5 ml aproximadamente.

El reómetro se utilizó en modo de velocidad de cizalla controlada (Controlled Rate, CR) para obtener curvas de viscosidad. El método se basa en la aplicación de una velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), registrando el esfuerzo o tensión de cizalla (τ). La relación de ambos parámetros define la viscosidad (η). Dependiendo del comportamiento reológico, se dice que una solución es Newtoniana o no-Newtoniana, con comportamiento pseudoplástico, dilatante o plástico de Bingham. La Figura 3.1 muestra la variación de la tensión de cizalla y de la viscosidad frente a la velocidad de cizalla para cada caso.

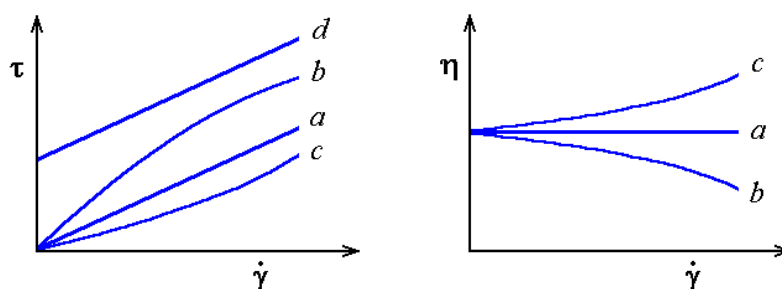


Figura 3.1. Tipos de comportamiento reológico.
a) Newtoniano, b) pseudoplástico, c) dilatante y d) plástico de Bingham.

3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. El espectro de infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula. Se utiliza la interferencia entre dos haces de radiación lo que ha dado lugar a la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

Los espectros se realizaron en el modo *ATR* (de su acrónimo en inglés “Attenuated Total Reflectance”). En este método de medida se usa un accesorio consistente en un bloque trapezoidal de diamante transparente al infrarrojo, sobre el cual el haz incide con un ángulo menor al ángulo crítico, de modo que sufre reflexión interna hasta emerger por el otro extremo (en este caso un solo rebote). A pesar de la reflexión interna, parte de la radiación penetra algo más allá de la superficie del

prisma. Si hay un material inmovilizado sobre la superficie, éste absorberá parte de la radiación y la reflexión interna quedará atenuada. La extensión de la penetración de la muestra para radiación infrarroja es del orden de 10^{-4} - 10^{-3} cm, suficiente como para poder observar el espectro de un compuesto absorbido sobre la superficie. Para los espectros registrados en modo ATR se utilizó un espectrómetro FTIR Perkin Elmer (USA), provisto de un detector térmico DGTS (siglas inglesas de “sulfato de triglicina deuterada”), en el intervalo comprendido entre 4000 y 650 cm^{-1} , y una resolución de 4 cm^{-1} .

La interpretación de los espectros IR se lleva a cabo a través de los parámetros de las bandas: frecuencia, intensidad y anchura. Los espectros de absorción pueden separarse mediante deconvolución, que consiste en asignar una función de distribución empírica (gaussiana, lorentziana, Cauchy-Gauss) a cada banda espectral y realizar un análisis por mínimos cuadrados, hasta conseguir un ajuste aceptable.

Esta técnica se ha utilizado extensivamente en esta tesis, tanto en sólidos como en líquidos. En particular, se ha usado para determinar el grado de avance de la polimerización de grupos C=C y para determinar la estructura de los recubrimientos. Se utilizó un equipo Perkin Elmer 1760X.

3.3. Espectroscopía Ultravioleta y Visible

Esta espectroscopía estudia el comportamiento de la materia frente a la radiación electromagnética, de tal forma, que nos permite evaluar la estructura y propiedades de la misma. La región ultravioleta y visible se extiende entre 100 y 800 nm del espectro electromagnético, lo que produce transiciones electrónicas. Además, existen contribuciones de movimientos vibracionales y rotacionales que dan como resultado espectros de absorción Uv-Vis con bandas anchas. En general existen tres tipos de transiciones:

- Transiciones producidas por electrones, π , σ y n
- Transiciones producidas por electrones d y f
- Transiciones producidas por transferencia de carga

Para el estudio de las muestras se empleó un Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible, Perkin Elmer, Lambda 950 y se utilizó la esfera integradora como accesorio, ya que se obtiene mayor resolución, dado que las reflexiones producidas en la referencias y en la muestra son dirigidas al detector. La esfera integradora es un dispositivo esférico con superficies internas recubiertas con un material blanco como, por ejemplo, sulfato de bario o spectralon, para que la luz se difunda de forma uniforme. Un instrumento con una geometría óptica d/0 ilumina la muestra de forma difusa y detecta la luz en la dirección normal (0 grados). Un instrumento con una geometría óptica 0/d ilumina la muestra en el ángulo normal (0 grados) y recoge la luz reflejada en todas las direcciones (la luz reflejada dentro de ± 5 grados respecto al ángulo especular puede incluirse o excluirse utilizando la función SCE/SCI). En ese trabajo, se ha utilizado la espectroscopía Ultravioleta-Visible para determinar la relación redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$.

3.4. Perfilometría

Los espesores de los recubrimientos obtenidos sobre portaobjetos de vidrio se midieron utilizando la técnica de perfilometría. Ésta permite medir las variaciones de altura en un escalón producido por rayado con un punzón de acero 1010, cuya dureza es inferior a la del sustrato; o sea, la altura entre la superficie y el fondo del surco coincide con el espesor de la capa, Figura 3.2. El sistema consta de una punta de diamante acoplada a un transductor, que se va desplazando sobre la superficie.

El perfilómetro utilizado es el modelo Talystep, Taylor-Hobson (UK). El intervalo de medida es de 30 nm a 12 μm .

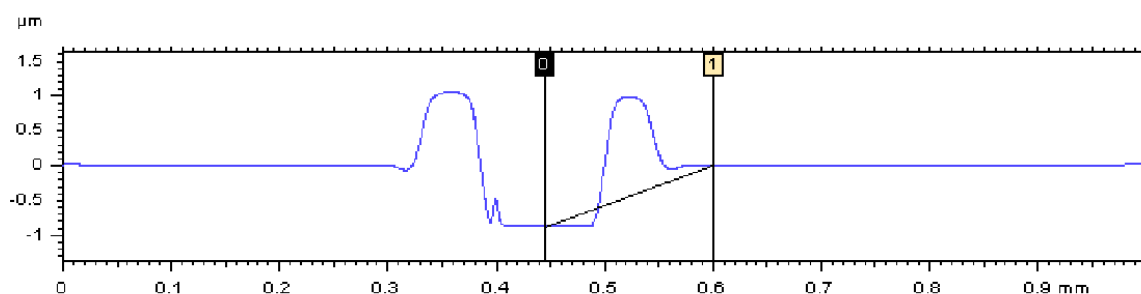


Figura 3.2. Forma característica del perfil utilizado para la determinación del espesor del recubrimiento.

3.5. Técnicas de Microscopía

La microscopía electrónica de barrido (MEB) y la microscopía electrónica de transmisión (MET) son técnicas que permiten obtener información estructural a nivel micro y nanométrico. La MEB tiene una resolución entre 10 μm y 0,1 μm y la MET entre 0,1 μm y 10 Å, o hasta 1 Å si es de alta resolución. Por otro lado, la microscopía de fuerza atómica revela información sobre la topografía de la superficies^[1].

3.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde cientos de eV hasta decenas de KeV, sobre una muestra gruesa y opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. De entre todas las radiaciones resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales para esta técnica: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra a mayor profundidad y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en

función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Las señales emitidas por las radiaciones se recogen mediante un detector y se amplifican. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

En este trabajo se ha utilizado un MEB con emisión de campo (MEB-EC) en el que la emisión se produce colocando el filamento en un gradiente de potencial eléctrico, de forma que se pueden conseguir imágenes más claras, menos distorsionadas eléctricamente y con una mejor resolución. El microscopio electrónico de emisión de campo es el modelo S-4700 FE-SEM de la marca Hitachi (Japón) con una resolución de 1.5 nm a 15 kV, que permite la variación en el voltaje de aceleración de 0.5 a 30 kV. El voltaje de trabajo empleado fue de 10kV. El equipo incorpora una microsonda EDX Noran para microanálisis por dispersión de energía de rayos X provista de un software de adquisición de datos System Six, el cual permite analizar cualitativa y cuantitativamente la composición química de la muestra.

El análisis SEM-EDS fue utilizado para caracterizar las aleaciones desnudas antes de la aplicación del recubrimiento. También se usó para caracterizar los recubrimientos tras los ensayos de resistencia a la corrosión. En este último se realizó la observación tanto en superficie como en sección.

3.5.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

A diferencia del MEB, en esta técnica el haz de electrones se focaliza mediante dos lentes condensadoras sobre una muestra delgada y transparente a los electrones. Después de atravesar la muestra, los electrones son recogidos y focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada, que además, es aumentada con las lentes proyectoras y, finalmente, se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica. Se han utilizado dos métodos distintos para preparar las muestras.

Para el caso de muestras en polvo, éstas se redujeron en tamaño por molienda y posteriormente se dispersaron en medio alcohólico, depositándose sobre una rejilla de cobre.

Para el caso de los recubrimientos, éstos se rayaron con un bisturí y las pequeñas porciones de muestra se arrastraron con etanol a un vial. Con una pipeta Pasteur se añade una gota sobre una rejilla de cobre de 3 mm. Después de evaporarse el alcohol, la muestra está lista para introducirla en el microscopio. El equipo usado es un microscopio electrónico de transmisión H-7100 Hitachi (Japón) con una resolución máxima de 0,1 nm.

3.5.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica fue utilizada para realizar el análisis de la morfología de los recubrimientos en superficie, obteniéndose asimismo valores de rugosidad y potencial en la superficie de los recubrimientos.

El AFM actúa como un perfilómetro, excepto en que el rango de las fuerzas empleadas es mucho más pequeño (de 10^{-8} a 10^{-10} N). Una punta afilada está montada sobre un *cantilever* o lámina delgada y alargada que se mueve sobre la superficie de la muestra. Entre la punta y la muestra se aplica un potencial, y aplicando una rampa adecuada de voltajes al piezoeléctrico se consigue desplazar la punta sobre la superficie de la muestra mientras se mide la corriente túnel entre ambos electrodos. En función de la distancia punta-muestra la interacción entre las dos será mayor o menor. Esta interacción, según sea su magnitud, se traduce en una deflexión, mayor o menor, del cantilever. Esta deflexión es lo que se mide. De esta manera al medir la deflexión se está midiendo (a través de la relación que existe entre ellos) la distancia punta-muestra. Si se efectúa un barrido de la sobre la muestra esto implica, como se verá al describir los modos de operación medir la topografía de la superficie. Por el rango de fuerzas aplicadas es claro que posible la visualización de superficies aislantes de manera no destructiva^[2].

Las muestras para realizar este análisis, de dimensiones de 10 x 10 mm, fueron obtenidas de las probetas recubiertas mediante cortes manuales en seco. Las medidas de rugosidad se realizaron en un área de barrido de 3 x 3 μm . El análisis se realizó con el microscopio multimode AFM de Digital Instruments.

3.6. rf-GDOES Espectroscopia óptica por descarga luminiscente de radiofrecuencia

El principio de funcionamiento de la técnica de GD-OES se basa en dos pasos: el primero está relacionado con la emisión de fotones proporcionada por el material objeto de investigación, mientras que el segundo paso se basa en el análisis de las características electromagnéticas de las ondas asociadas a los fotones emitidos. El flujo de fotones es generado por un plasma polarizado de alta energía en la superficie de la muestra que se va a analizar. El plasma se genera en una cámara a baja presión que se llena de argón. La cámara está hecha de un tubo de cobre sellado en un extremo por una junta de goma en contacto con la muestra. La otra punta del tubo está conectada a una ventana de Mg_2F . Al aplicar una diferencia de potencial entre el tubo de cobre y la muestra, el cobre actúa como ánodo, mientras que la muestra actúa como cátodo. El potencial se puede mantener constante (método DC) o puede ser modificado por la aplicación de una señal de frecuencia variable (método de radiofrecuencia). Este último método se utiliza generalmente para materiales no conductores. El intenso campo eléctrico aplicado entre los dos electrodos (tubo de cobre y la muestra) promueve la formación de un flujo de electrones desde el cátodo al ánodo. Los electrones de alta energía chocan con las moléculas de argón formando un plasma de Ar^+ . Los cationes de argón son atraídos hacia el cátodo (muestra) y su impacto en la superficie de la muestra permite decapar el material átomo por átomo^[3]. La colisión entre los cationes de argón y la superficie de la muestra produce la formación de electrones secundarios que son atraídos hacia el ánodo (cobre). Los electrones secundarios chocan con el flujo de átomos de argón en la cámara de producción de nuevos iones de argón y permiten la regeneración de plasma. Por otra parte, los átomos que se han sustraído de la muestra (átomos bombardeados) colisionan con el plasma de argón. Debido a la colisión de los átomos bombardeados con el Ar^+ , los átomos se excitan a un nivel de mayor energía.

Cuando los átomos excitados vuelven a su estado original de energía más bajo, pierden esa energía extra emitiendo ondas electromagnéticas con una longitud de onda característica y que es registrada con un espectrómetro óptico.

Mediante la espectroscopía óptica por descarga luminiscente de radiofrecuencia se obtuvieron los perfiles de los recubrimientos a lo largo de todo el espesor de la capa. Para ello se utilizó el equipo GD-Profilier 2 de Horiba Yvon, a una frecuencia de 13,56 MHz. El plasma fue generado utilizando un ánodo de cobre de 4 mm de largo y la respuesta de los elementos bombardeados (sputtered) se detectó mediante un policromador de 500 mm de distancia focal. El decapado se realizó a una presión de argón de 640 Pa y una potencia de 35W. El perfil en profundidad se obtuvo para los elementos aluminio, oxígeno, cobre, carbono y cerio. Para cada elemento, varias muestras con productos químicos de diferente composición tienen que ser utilizadas para la determinación de la curva de calibración. Dado que durante las mediciones de GD-OES la región de la muestra objeto de análisis se define por el tamaño de una junta, el área investigada por esta técnica es una macro-región, por lo general con un diámetro igual a 5 mm.

3.7. Medidas de corrosión electroquímica

Los fenómenos de corrosión implican reacciones redox que se verifican en la interfase metal/electrolito. Este tipo de procesos conlleva a un movimiento de cargas eléctricas. De esta manera el estudio de los fenómenos de corrosión puede ser abordado haciendo uso de distintas técnicas electroquímicas que permitan evaluar los parámetros eléctricos asociados a esos procesos de transporte de cargas.

La mayor parte de los métodos electroquímicos para el estudio de la corrosión están basados en la perturbación controlada de una de las dos variables eléctricas fundamentales, potencial o corriente, y en la medida del valor que adquiere la otra variable como consecuencia de la alteración introducida en el sistema. El comportamiento de la respuesta en el tiempo depende, por una parte, de las características de la señal de perturbación y, por otra, de las características eléctricas del sistema. Haciendo uso de estos métodos es posible estimar la velocidad de corrosión y, además, extraer información adicional sobre otras características del sistema difíciles de obtener mediante otras técnicas experimentales.

Algunas de las técnicas, la impedancia y el ruido electroquímico, han venido proporcionando cada vez más información de los procesos. Se emplean cuando la información que se obtiene mediante las técnicas de corriente continua -DC- no es suficiente para caracterizar el sistema, esto es, cuando el proceso de corrosión ocurre en varias etapas. Las técnicas como las curvas de polarización sólo informan de la velocidad de la reacción de la etapa controlante, lo que no es suficiente para entender el mecanismo de la reacción que está teniendo lugar. Por tanto, la elección de la técnica de estudio depende de qué sistema se quiere estudiar y qué tipo de conocimiento se pretende alcanzar: establecer el mecanismo de la reacción, ensayar un modelo o determinar la cinética de un parámetro característico en un mecanismo concreto.

Muchos de los fenómenos semi-macroscópicos relacionados con el proceso de corrosión tienen naturaleza aleatoria: picaduras, abrasión, evolución de gas, etc. Esta característica hace que técnicas de estudio más convencionales sean difíciles de interpretar. Por ejemplo, la aparición de dispersión en las frecuencias bajas, en el caso de las medidas de la impedancia, obliga a utilizar señales de perturbación de menor amplitud para conservar el principio de linealidad, lo que a menudo dificulta la detección de la respuesta del sistema.

Por eso, algunos de estos sistemas, constituidos por fenómenos aleatorios, se estudian sobre la base del análisis de los transitorios de corriente y potencial. Tal es el caso de la formación de picaduras, de la evolución de gas, de la abrasión o de los sistemas controlados por un fenómeno de transporte. Si los transitorios de corriente y potencial no son numerosos, se puede realizar un recuento estadístico que evalúe la velocidad media de aparición de los mismos. Sin embargo, cuando muchos eventos heterogéneos ocurren al mismo tiempo, solapándose, el análisis de los transitorios con el tiempo es muy pobre, siendo más aconsejable un análisis en el espectro de frecuencias, lo que permitirá extraer las características de los procesos que están ocurriendo.

Los ensayos se desarrollaron usando los impedancímetros: Gamry FAS2, AUTOLAB/PGSTAT30 y Modulab SOLARTRON. El análisis de la impedancia a circuitos equivalentes se realizó empleando el programa Gamry Echem Analyst o Z_{view} .

3.7.1. Medidas de corriente continua (DC)

Los métodos DC son capaces de dar información sobre la determinación de velocidad de corrosión, la evaluación de los mecanismos de la corrosión y la determinación de los potenciales críticos. El potencial de circuito abierto (OCP) de un electrodo en corrosión se mide entre éste y un electrodo de referencia estable. La medida de OCP permite obtener información acerca de la determinación de la actividad/pasividad de los metales y la evolución de los sistemas electroquímicos en soluciones agresivas, pero no es capaz de cuantificar la velocidad del proceso de corrosión.

Por otro lado, La mayoría de los metales y aleaciones al ser expuestos a un electrolito bajo condiciones oxidantes generan sobre sus superficies una película de productos de corrosión. Si bajo estas condiciones el metal presenta una velocidad de corrosión menor a la esperada para la región de potencial en la cual se halla, se dice que el metal se encuentra pasivo. Este comportamiento es atribuido a la formación de una película de óxido insoluble en el electrolito, continua y adherente sobre la superficie del metal. De esta manera, el metal permanece prácticamente inalterado por largos períodos de tiempo, en medios en los que debiera reaccionar si se tiene en cuenta su tendencia termodinámica. Si se cumplen estos requisitos, la curva de polarización anódica experimenta cambios fundamentales con respecto a los materiales sin transición activo-pasivo, adquiriendo una forma característica en forma de S, como puede apreciarse en la Figura 3.3.

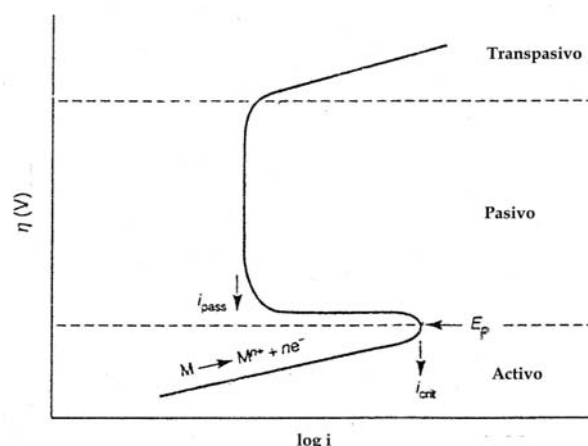


Figura 3.3. Comportamiento esquemático de polarización activo-pasivo

A potenciales no muy superiores al potencial de corrosión, el metal se disuelve en forma iónica según:



Al aumentar el valor del potencial, la velocidad de disolución cae bruscamente a un valor muy pequeño cuando se alcanza un valor de potencial característico del proceso, conocido como potencial de pasivación (E_{pass}), al que corresponde una densidad de corriente crítica de pasivación (i_{crit}). Es el comienzo de la zona o región pasiva, con una densidad de corriente varios órdenes de magnitud inferior a i_{crit} . Cuando esta corriente crítica de pasivación permanece independiente del potencial entre amplios márgenes es la denominada densidad de corriente del estado pasivo (i_{pass}). Esta marcada disminución de la corriente es el resultado de la formación de una película de productos de corrosión. Finalmente, a potenciales muy positivos, la intensidad de la corriente crece de nuevo con el potencial a partir de un valor de E_t , entrando en la región transpasiva. Si las capas superficiales son conductores electrónicos, este incremento puede deberse a una simple descomposición del agua para potenciales mayores que $1.23 V_H$:



En metales cuyos óxidos no son conductores electrónicos, no puede tener lugar la descomposición del agua, pudiendo alcanzarse polarizaciones muy elevadas, que producen un crecimiento del espesor de la capa pasivante. En los materiales con transición activo-pasivo es más frecuente el deterioro local de las capas pasivantes que la pérdida del estado pasivo en toda la superficie metálica, dando lugar a penetraciones considerables con apenas pérdida del material, característica que las hace extremadamente peligrosas, pues sólo se detectan cuando ya se ha hecho el daño y no son posibles medidas preventivas. Son los fenómenos de corrosión por picadura,

rendija, intergranular, dealeado y agrietamiento por corrosión bajo fatiga y por corrosión bajo tensiones.

El potencial de corrosión de una superficie metálica es definido por la intersección de las curvas de polarización anódica y catódica en donde la velocidad de la reacción anódica es igual a la velocidad de la reacción catódica. Cuando un metal exhibe pasividad al potencial de corrosión, la curva de polarización catódica interseca con la curva de polarización anódica en la región de pasividad.

3.7.2. Medidas de corriente alterna, Espectroscopía de impedancia compleja (EIC)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) es una técnica muy utilizada en la caracterización de materiales con aplicaciones electroquímicas, con la que se obtiene información acerca del transporte de masa, la velocidad de las reacciones electroquímicas, cinéticas de corrosión, propiedades dieléctricas, etc...^[4].

En electroquímica, los parámetros cinéticos se determinan a partir del análisis de los procesos de relajación de las reacciones electródicas desplazadas del estado estacionario por aplicación de una señal eléctrica. En la mayoría de los estudios en sistemas corrosivos $E = E_{\text{corr}}$ y $I = 0$. La EIC puede determinar en principio ciertos parámetros relacionados con la cinética electroquímica en un amplio intervalo de frecuencias que cubre aproximadamente 10 órdenes de magnitud.

Al aplicar una señal sinusoidal de potencial $V(t)$, se obtiene como respuesta una corriente dependiente del tiempo $I(t)$ que puede expresarse como una relación entre ambos denominada impedancia dependiente de la frecuencia. Es decir, la dependencia temporal se reemplaza por una dependencia en frecuencia. Los impedancímetros y potenciostatos digitales convierten en tiempo real la respuesta $I(t)$ e impedancia dependiente de la frecuencia, y muestran los resultados utilizando principalmente dos tipos de representaciones denominadas Nyquist y Bode que se discutirán más adelante^[4].

$$Z(\omega) = V(t) / I(t) \quad (3.3)$$

$$\text{Perturbación: } V(t) = V_0 \sin(\omega t) \quad (3.4)$$

$$\text{Respuesta: } I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (3.5)$$

$$\theta: \text{ángulo de fase entre } V(t) \text{ y } I(t) \quad (3.6)$$

Para EIS la amplitud de la excitación es muy pequeña; generalmente en el intervalo de 1 a 10 mV pico a pico (referido a los picos del máximo y mínimo de intensidad de la onda sinusoidal de perturbación). Esto produce una mínima perturbación del sistema y por lo tanto se puede considerar que la respuesta del sistema es lineal. Los instrumentos actuales permiten la adquisición de datos a frecuencias muy altas (hasta 1 MHz) y muy bajas (1 mHz o menos). La magnitud de la señal alterna debe ser lo suficientemente baja como para asegurar la linealidad del sistema. Usualmente, se

utilizan señales de alrededor de 5-10 mV rms. La impedancia es una variable compleja, donde Z' y Z'' representan la componente real e imaginaria, respectivamente, a veces indicadas también como Z_r y Z_i :

$$Z(\omega) = Z' + Z''i \quad (3.7)$$

$$Z' = |Z| \cos \theta \quad (3.8)$$

$$Z'' = |Z| \sin \theta \quad (3.9)$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (3.10)$$

$$\tan \theta = Z'' / Z' \quad (3.11)$$

Para los elementos eléctricos, la impedancia puede describirse con ecuaciones bien definidas:

- La impedancia de una resistencia no tiene componente imaginaria, es decir que el ángulo de fase entre la corriente y el potencial es cero:

$$Z_R = R \quad (3.12)$$

- La impedancia de un capacitor no tiene componente real y su componente imaginaria es función de la capacidad, C , y de la frecuencia, ω . La corriente en el capacitor esta siempre 90° fuera de fase con el voltaje:

$$Z_C = 1 / \omega C \quad (3.13)$$

Debido a que la impedancia es inversamente proporcional a la frecuencia, a frecuencias altas Z tiende a cero, y el capacitor actúa entonces como un cortocircuito. A bajas frecuencias tiende a infinito, y el capacitor actúa como un circuito abierto.

En un inductor la corriente también esta 90° fuera de fase con el voltaje, pero en la dirección opuesta:

$$Z_L = j\omega L \quad (3.14)$$

donde L es el valor de inductancia. En este caso, si la frecuencia aumenta, la impedancia también aumenta y el inductor actúa como un corto circuito a bajas frecuencias.

Para dos elementos en serie la impedancia total es la suma de los valores de impedancia individuales:

$$Z_T = Z_1 + Z_2 \quad (3.15)$$

Para dos elementos en paralelo la expresión de impedancia es la suma de las inversas:

$$(1/Z_T) = (1/Z_1) + (1/Z_2) \quad (3.16)$$

Volviendo al sistema electroquímico, éste se puede considerar como una impedancia frente a una señal sinusoidal de excitación, entonces puede representarse con un circuito equivalente que permite el paso de corriente con la misma amplitud y ángulo de fase que el sistema real frente a una señal determinada. Un circuito clásico para una celda electroquímica simple es el de *Randles* (Figura 3.4)^[4]:

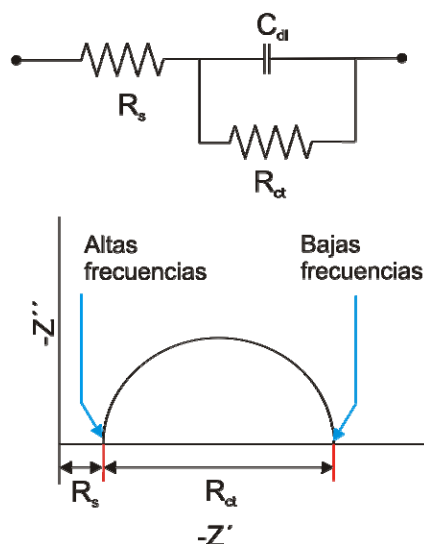


Figura 3.4. Circuito de Randles

En el circuito R_s es la resistencia de la solución entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, R_{ct} es la resistencia a la polarización o a la transferencia de carga y C_{dl} es la capacidad de la doble capa en la interfase metal/electrolito. La impedancia de un capacitor disminuye cuando la frecuencia aumenta, mientras que la impedancia de la resistencia es constante. A frecuencias muy altas, como R_{ct} está en paralelo con C_{dl} , la conductividad del circuito de la celda de Randles es controlada por R_s .

A bajas frecuencias la capacidad es muy grande y actúa como un circuito abierto, entonces la impedancia de la celda es el resultado de sumar las impedancias individuales de las dos resistencias en serie. En el límite de altas y bajas frecuencias, la celda de Randles actúa como un resistor. La componente imaginaria es muy pequeña, el ángulo de fase es cercano a cero grados y la impedancia no cambia con la frecuencia. A frecuencias intermedias la componente imaginaria se hace más importante, el ángulo de fase se aproxima a 90° , y la impedancia depende de la frecuencia.

Para determinar qué circuito equivalente describe mejor al sistema hay que medir la impedancia sobre un intervalo de valores de frecuencias. Luego es posible calcular la impedancia del sistema, analizando la respuesta a cada frecuencia (denominado espectro de impedancia). La Figura 3.5 muestra una de las formas para representar datos de impedancia electroquímica, un diagrama de Nyquist^[4].

Este tipo de representación muestra la componente imaginaria Z'' vs la componente real Z' a cada frecuencia de perturbación del sistema. Por ejemplo, puede analizarse la celda de Randles de la Figura 3.4 para este tipo de representación, como se muestra en la Figura 3.4. Se observa que a altas frecuencias, cuando el semicírculo interseca al eje de impedancia real, la misma puede atribuirse solo a la resistencia óhmica R_s . En el límite de bajas frecuencias, la celda de Randles también aproxima a una resistencia pura, pero ahora su valor es $(R_s + R_{ct})$.

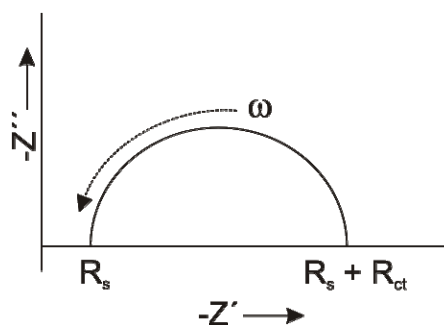


Figura 3.5. Diagrama de Nyquist

Como ventaja, este tipo de representación muestra fácilmente el efecto de la resistencia óhmica. La forma del semicírculo no cambia cuando la R_s cambia. Por lo tanto, es posible comparar dos experimentos que difieren sólo en la posición del electrodo de referencia. Por otro lado, este tipo de representación presenta como desventaja que la frecuencia no aparece de forma explícita, y si bien la R_s y la R_{ct} pueden medirse fácilmente, la C_{dl} sólo puede calcularse una vez que la información sobre las frecuencias es conocida. La frecuencia máxima ($\omega_{m\acute{a}x}$) puede ser usada para calcular la capacidad si R_{ct} es conocido, según:

$$\omega_{m\acute{a}x} = 1/C R_{ct} \quad (3.18)$$

Existe otro tipo de representación que se muestra en La Figura 3.6 para el circuito de Randles, denominada de Bode. En este tipo de gráficos se representan $|Z|$ y el ángulo de fase en función del logaritmo de la frecuencia:

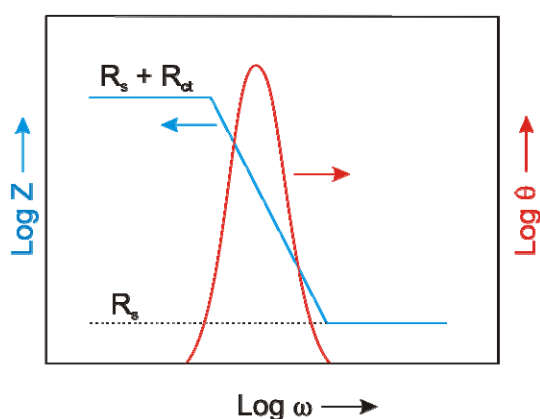


Figura 3.6. Diagrama de Bode

Como ventaja, en este tipo de gráfico es más fácil ver la dependencia de la impedancia con la frecuencia. El gráfico usa escala logarítmica para la frecuencia y la impedancia, dando igual peso a cada década. Aquí, a altas frecuencias, R_s domina y puede ser leído del rellano; a bajas frecuencias

el rellano da el valor de $(R_s + R_{ct})$. A frecuencias intermedias esta curva es una línea recta con pendiente -1. Por extrapolación de $\log |Z|$ a $\omega=1$ se puede obtener el valor de C_{dl} , según^[4]:

$$|Z| = 1 / C_{dl}$$

El gráfico de θ vs $\log |Z|$ presenta un máximo a $\omega_{\beta_{m\acute{a}x}}$, dato con el cual se puede calcular C_{dl} :

$$\omega_{\beta_{m\acute{a}x}} = [(1/C_{dl} R_{ct}) (1 + R_{ct}/R_0)]^{1/2} \quad (3.20)$$

Debe, sin embargo, aclararse que $\omega_{\beta_{m\acute{a}x}}$ no es la misma frecuencia para la cual el gráfico de Nyquist alcanza el máximo.

Como ventaja, en este tipo de representación se puede evitar tomar un gran número de mediciones a bajas frecuencias. También es más adecuado cuando la dispersión de datos es grande. Como desventaja la forma del gráfico puede cambiar si la R_s cambia. El circuito de Randles es muy simple y en la práctica no es en general adecuado para describir muchas de las reacciones de interés, por lo tanto es necesario un circuito equivalente más complejo. Esto puede incluir el efecto de la difusión de iones y la presencia de curvas de inducción asociados con una componente imaginaria positiva cuyo significado aún no es claramente entendido.

En los casos donde el transporte de materia se vuelve un proceso importante, la impedancia de Warburg Z_W es utilizada en serie con el elemento de resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} , obteniéndose un circuito Randles difusivo, como se observa en la Figura 3.7. Z_W se expresa como^[4]:

$$Z_W = \sigma(1-i)\omega^{-1/2} \quad (3.21)$$

donde σ es el coeficiente de Warburg. De acuerdo a esta ecuación, σ puede determinarse a partir de la pendiente de una línea recta en una representación de Randles, que es un gráfico de Z' vs $\omega^{-1/2}$, como se observa a continuación:

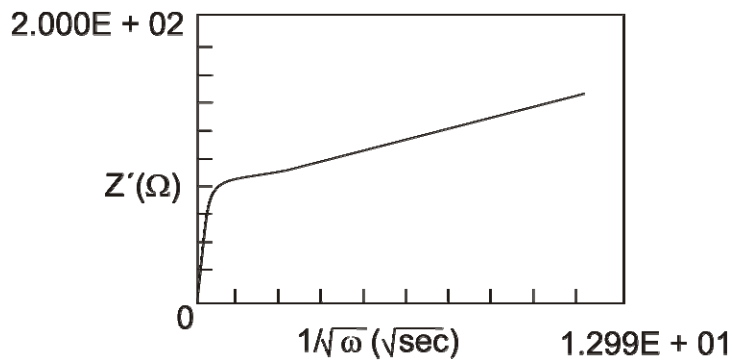


Fig. 3.7. Representación de Randles^[4]

La impedancia es proporcional a la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia, $(1/\omega^{1/2})$. Este término es pequeño a altas frecuencias, por lo tanto la difusión es observada sólo a bajas frecuencias. En un gráfico de Nyquist, el elemento Warburg se observa como una línea recta a 45° (Figura 3.8):

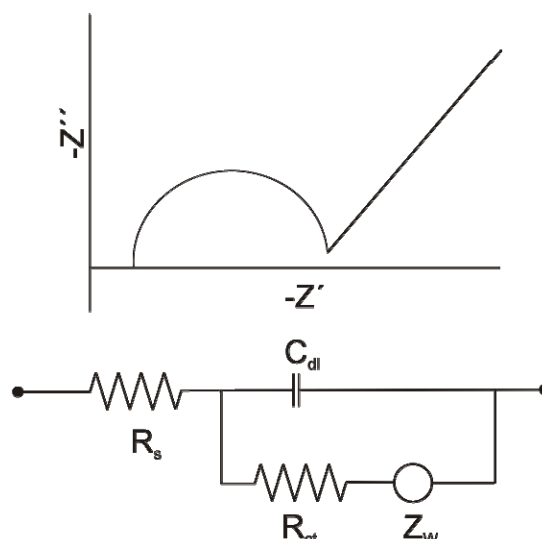


Figura 3.8. Circuito Randles para un sistema electroquímico reversible con comportamiento difusional límite a altas frecuencias

Otro circuito equivalente que se ha empleado con éxito para el estudio de superficies metálicas cubiertas por películas de óxidos porosos y protectores se muestra en la Figura 3.9^[4]. En este circuito R_s es la resistencia de la solución, R_o es la resistencia de la capa de óxido, R_{dl} es la resistencia de la doble capa y Q_o y Q_{dl} son las pseudo-capacitancias para la capa de óxido y la doble capa, respectivamente:

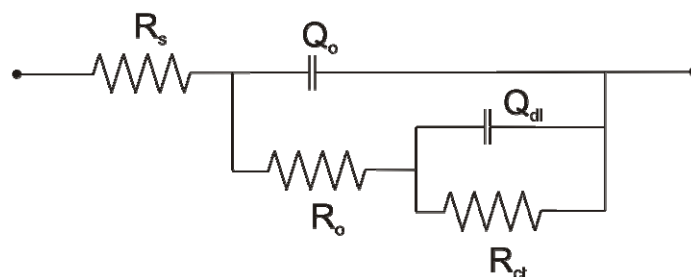


Figura 3.9. Circuito equivalente para películas porosas formadas sobre metales corroíbles

3.7.3. Ruido Electroquímico

El ruido electroquímico es la fluctuación de corriente o potencial de bajas frecuencias ($< 10\text{Hz}$) y pequeña amplitud que se origina, en parte, por la variación de la velocidad de las reacciones electroquímicas que tiene lugar durante el proceso de corrosión. Las fuentes de ruido en corrosión son muchas y muy variadas^[2, 5]:

- Cinética de intercambio de átomos en la superficie del electrodo^[6].
- Formación y desprendimiento de burbujas sobre la superficie. Las variaciones de corriente pueden ocurrir como resultado de la existencia de fluctuaciones en la resistencia de la solución en la intercara. La formación de una burbuja puede reducir momentáneamente el

transporte de masa localmente, mientras que su desprendimiento puede provocar agitación de la solución en la capa frontera y aumentar localmente dicho transporte^[7].

- Efectos mecánicos. La disolución del metal por efecto de la propagación de grieta en los procesos de corrosión bajo tensión (CBT)^[8].
- Formación de picaduras. La adsorción de cloruros en las películas pasivas conduce a su rotura y repasivación durante los procesos de iniciación de las picaduras.
- Fluctuaciones del transporte. Efectos de convección, gradientes de densidad, cambios en la porosidad superficial, oscilaciones causadas por la deposición y disolución de capas superficiales^[9].
- Variaciones de la resistencia de la solución producidas por la existencia de un gradiente de concentración derivado del proceso de corrosión.
- Variaciones de la temperatura.
- Aparición de eventos controlados por fenómenos de nucleación crecimiento y muerte de procesos, como la corrosión localizada

Una vez obtenido el registro de tiempo, su representación en el dominio de la frecuencia se obtiene mediante algoritmos matemáticos: la transformada rápida de Fourier (FFT) y el método de máxima entropía (MEM). En ambos casos se obtiene una curva, en función del logaritmo de la frecuencia, que representa la amplitud del ruido (dB) o la densidad de potencia espectral (PSD), siendo la amplitud del ruido la raíz cuadrada de la densidad de potencia espectral^[2, 5].

Las medidas de ruido pueden realizarse en condiciones muy diferentes: potencioestáticas, galvanostáticas o de circuito abierto. En todos los casos, la elección de una velocidad de muestreo adecuada para el estudio del sistema no es un problema trivial. Dicha velocidad debe superar un cierto valor mínimo para asegurar el registro de los eventos que constituyen el ruido; valor que está relacionado con la velocidad de variación de las áreas catódicas y anódicas en la superficie del electrodo, en el caso de una corrosión uniforme; o de la velocidad de crecimiento de la picadura y del área del electrodo, en el caso de que exista un proceso de corrosión localizada. Una forma fácil de determinar cuál es la velocidad de muestreo más adecuada es ir aumentándola paulatinamente hasta que la señal no varíe con cambios posteriores. De esta forma aseguraremos que toda la información del sistema está siendo recogida. Esta velocidad de muestreo va a definir además el intervalo de frecuencias en el que el análisis espectral proporcionará información válida. La frecuencia máxima queda determinada por la expresión $1/2\Delta t$, y la mínima por $1/N\Delta t$, siendo Δt la velocidad de muestreo y N el número total de datos registrados^[2, 5, 10].

- Medidas potencioestáticas y galvanostáticas: estas medidas consisten en la determinación del ruido en corriente (o potencial) cuando se le aplica un potencial (o corriente) determinado.
- Medidas en potencial de circuito abierto: consisten en la determinación de los transitorios de corriente o de potencial (o ambos simultáneamente) producidos en el material cuando éste se

corroe libremente. Dentro de las medidas en condiciones de circuito abierto merece la pena destacar aquellas que utilizan electrodos acoplados junto al registro simultáneo del ruido en corriente y en potencial^[11]. Estos estudios, proporcionan una mayor información del proceso de corrosión, puesto que permiten relacionar ambos transitorios, siendo especialmente interesantes en el estudio del ataque localizado, y el ensayo de materiales. Por electrodos acoplados se entiende dos electrodos idénticos, del mismo material, conectados a través de un amperímetro de resistencia cero, ZRA. Ambos poseen el mismo potencial de corrosión. Sin embargo, a través del ZRA, existe un pequeño flujo de corriente que aparece como resultado de los cambios en la velocidad y la distribución de los procesos en la superficie del metal. Por tanto el V_{oc} de uno de los electrodos, es ligeramente distinto al del otro, haciendo que el V_{corr} del sistema se sitúe entre ambos. Idealmente, este V_{corr} es estable pero, debido a la actividad dinámica del proceso de corrosión y a otros fenómenos superficiales, el potencial instantáneo de cada electrodo varía, y por tanto, también el potencial de corrosión instantáneo en torno a las proximidades del V_{corr} . A estas variaciones de potencial van asociadas otras de corriente, de manera que la corriente galvánica instantánea I_t también oscila alrededor de I_g .

Aunque las señales de ruido medidas contienen toda la información fundamental de la naturaleza y la velocidad del proceso de corrosión, todavía existen algunas incógnitas para establecer cuál es la mejor manera de extraer dicha información a partir de la señal de ruido. El tipo de información que es deseable extraer a partir de los registros de ruido incluyen la naturaleza del mecanismo de corrosión (localizada, uniforme, corrosión bajo tensión) y la determinación de la posibilidad de fallo. En el caso de una corrosión uniforme, el peligro de fallo depende de la velocidad del ataque. En un ataque localizado es la probabilidad de formación de una picadura estable o la aparición de un proceso de corrosión por resquicios lo que determinará el tiempo de vida de la pieza; y en un proceso de CBT será la velocidad de crecimiento de grieta quien informe de la probabilidad de fallo. Diferentes formas de análisis se han utilizado para la obtención de la información más relevante en cada caso; como la inspección directa de las medidas de ruido, el estudio de los parámetros estadísticos y el análisis espectral^[2].

En general, se puede considerar la existencia de dos niveles de interpretación de las fluctuaciones de corriente y potencial. El primero de ellos, de tipo cualitativo, asocia la aparición de los transitorios de corriente con la presencia del proceso de corrosión. Simplemente se establece una correlación entre las características más relevantes aparecidas en los transitorios de corriente y potencial con el tipo de ataque desarrollado en el sistema, asociando un patrón u otro de ruido a la aparición de un tipo de ataque concreto, y los cambios en la amplitud de los transitorios con variaciones en la velocidad de corrosión. Así fueron caracterizados fenómenos como la rotura de películas pasivas, el efecto de los inhibidores, los procesos de corrosión por resquicios, corrosión uniforme y localizada^[2].

El segundo nivel de interpretación se centra en la definición o modelización de los ensayos con el fin de averiguar el origen de las fluctuaciones observadas. Tratan de dotar a la técnica de una base

teórica mayor que favorezca el mejor entendimiento de las causas que provocan los cambios en los patrones de fluctuación y así poder establecer parámetros válidos que puedan ser interpretados en términos de modelos microscópicos del fenómeno y relacionarlos con la velocidad del proceso de corrosión.

El análisis estadístico del ruido representa una forma relativamente sencilla de interpretar los resultados obtenidos. A lo largo de los años, varias formas de medidas estadísticas han sido propuestas para identificar algunas características de los procesos de corrosión. La resistencia del ruido, R_n , definida como el cociente de la desviación estándar del ruido de potencial y la desviación estándar del ruido en corriente, fue definida de forma intuitiva por Eden^[11] y a menudo identificada con la resistencia de transferencia de carga, R_t . A pesar de su escasa base teórica fue ampliamente utilizada para caracterizar la velocidad de corrosión en diferentes sistemas. Sin embargo, el desacuerdo aparecido entre R_n y R_t , en algunos casos, puso en tela de juicio la validez de este parámetro^[2].

El análisis de ruido estacionario, realizado por Biergawen [36] a partir de la función de densidad de probabilidad permitió demostrar que el ruido en corriente en baja frecuencia (i_n) y el ruido en potencial (E_n) se relacionan a través de la impedancia interfacial, la cual a frecuencias suficientemente bajas equivale a la resistencia de polarización (R_p), obtenida en los ensayos de corriente continua. Análogamente, Chen y Bogaert [37] demostraron que la equivalencia $R_n = R_p$ sólo es válida en sistemas estacionarios, en donde el potencial es constante en el intervalo de tiempo en que se realiza la medida. Sin embargo, en los sistemas bajo ataque localizado (o bajo corrosión uniforme con otro fenómeno superpuesto como la formación de burbujas o el inicio del ataque localizado) esta condición de estabilidad no es cierta. Este problema de falta de estacionariedad, según estos autores, quedaría resuelto si la medida se realiza en un periodo muy corto o eliminando la tendencia DC mediante mejores técnicas de linealización^[2].

Recientemente Bertocci, Kedam y Gabrielli^[12] proponen la utilización de otro parámetro denominado impedancia espectral del ruido $-R_m-$, definido a partir de la densidad de potencia espectral del potencial y la corriente para evaluar el estado de degradación del sistema. Esta impedancia espectral es proporcional al módulo de la impedancia del electrodo, $R_m = k Z$. Si la medida se realiza con electrodos iguales y como electrodo de referencia se utiliza uno de calomelanos, considerado sin ruido, el parámetro de proporcionalidad es la unidad, y dicha relación se cumple para los diferentes procesos de corrosión (localizada, uniforme con o sin desprendimiento de hidrógeno)^[2].

El análisis de la densidad de potencia espectral tiene la ventaja de permitir la separación de la señal de ruido procedente del sistema que se está estudiando de aquella otra procedente del equipo, y que puede interferir en el análisis. La convolución y deconvolución en el dominio del tiempo se reducen a una multiplicación o división en el dominio de la frecuencia. El método más sencillo para eliminar las señales no deseadas es tomar el espectro de ruido de los aparatos para luego restárselo del ruido del sistema. Sin embargo, este método tiene también sus limitaciones, de ahí que se utilicen métodos alternativos como la determinación de espectros cruzados, que consiste en la realización de dos medidas simultáneas para extraer la parte común a ella^[2].

Una vez obtenidos, los transitorios de corriente y de potencial pueden ser considerados como un conjunto de procesos puntuales que se pueden ser trasladados al dominio de la frecuencia para determinar una densidad de potencias de eventos deterministas. El modelo de Poisson es muy sensible a la forma de los transitorios e informa de la variación de la frecuencia en función del proceso físico-químico que está teniendo lugar^[2].

REFERENCIAS

- [1] a) M. J. G. G. Thomas, *Transmission Electron Microscopy of materials*, New York, **1979**, p; b) J. W. Edington, *Practical Electron Microscopy in Materials Science*, **1975**
- [2] A. J. V. y. J. J. d. Damborenea, *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálico*, Madrid, España, **2000**, p. 632.
- [3] M. A. R. Payling, D. Delfosse, *J. Anal. Atomic Spectrom* **2001**, 16(1), 50.
- [4] S. Turgoose and R. A. Cottis, *Corrosion Testing Made Easy, Electrochemical Impedance and Noise*, Houston, **1999**, p. 149.
- [5] R. A. Cottis in *An evaluation of electrochemical noise for the estimation of corrosion rate and type*, Vol. **2006**
- [6] M. L. M. Fleischman, C. Gabirell and A. Sattar, **1980**, 101, 583.
- [7] D. R. Hodgson, *ElectrochimicaActa* **1996**, 41, No.4, 605.
- [8] J. S. D.B. Wells, R. Davison , P. M. Scott and D. E. Williams, *Corrosion Science* **1992**, 33, 39.
- [9] R. C. V. P. a. A. J. A. J. J. Podesta, *Journal electrochemical Society* **1979**, 126, 1363.
- [10] R. A. Cottis, *Journal of Corrosion Science and Engineering* **2000**, 3
- [11] K. H. D. E. Eden, D. G. Jhon, J. L. Dawson. and (1e86). *Corrosion/86.* , **1986**,
- [12] C. G. U. Bertocci, F. Huet, M. Keddam, *Journal of electrochemical society* **1997**, 144, 37.

CHAPTER 4. ACTIVE CORROSION

PROVIDED BY CERIUM IONS

4. ACTIVE CORROSION PROTECTION (SELF-HEALING) PROVIDED BY CERIUM IONS

4.1. INTRODUCTION

The presence of corrosion inhibitors is critical for protection of regions where damage of the self-created and/or added protecting systems results in direct exposure of the bare alloy to the aggressive environment. Chromium-based compounds have successfully covered this task^[1], but environmental concerns associated with management and disposal of chromate-containing wastes demand their replacement. Cerium-based inhibitors are promising candidates for the replacement of chromate compounds due to their reduced toxicity. The presence of cerium cations in the proximity of the alloy surface promotes the generation of a mixed protective film containing CeO_2 , Ce(OH)_4 , Ce(OH)_3 and Ce_2O_3 in proportions dependent on pH and electrochemical potential^[2]. Since the first studies on the mechanism of cerium oxides/hydroxides precipitation, it seems that the process starts on cathodic intermetallics where reduction reactions occur. In these sites, the pH tends to increase developing favourable chemical conditions to cerium oxides/hydroxides precipitation.

As mentioned in Chapter 1, in the case of AA2024 alloy, the distribution of intermetallics plays an important role in the corrosion process. It is a general agreement that pitting corrosion starts at the S-phase particles. A galvanic coupling between anodic matrix and cathodic modified S-particles is formed due to magnesium and aluminium dissolution promoting further aluminium dissolution at the matrix like pitting corrosion^[3]. Several investigations^[4] confirm that intermetallics with a cathodic behaviour respective to the matrix constitutes the preferential sites for cerium precipitation.

The main objective of this chapter has been to study the “real” active corrosion protection properties of cerium ions using AA2024 alloy as metal substrate. The first part has been focused on the combined application of two specific cells, namely as split cell^[5] and image assisted cell, in order to provide information on the interaction between cerium ions and a corroding surface, with minimal perturbation of the corrosion process. Further, an extensive study of cerium as inhibitor was performed using AC and DC electrochemical techniques, open circuit potential and potentiodynamic polarizations on AA2024. Moreover, morphology and composition of AA2024 samples were investigated after immersion in electrolytes containing cerium nitrate by means of scanning electron microscopy and energy dispersive ray spectroscopy (SEM-EDXS).

4.2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

4.2.1. Substrate Preparation

The elemental composition of the AA2024 aluminum alloy (supplied by EADS company) used for this study is shown in Table 1.2 (Chapter 1). Superficial processes consisted of two steps, degreasing and pickling. Degreasing is carried out through rinsing with acetone, while pickling includes the immersion in an alkaline cleaning (Metaclean T2001 – Chemie Vertrieb Hannover GmbH & Co KG), alkaline etching (Turco Liquid Aluminetch Nr.2 – Turco Chemie GmbH) and acid etching (Turco Liquid Smutgo NC – Turco Chemie GmbH) this is followed by rinsing with distilled water and drying. This

procedure enables the dissolution of the oxide layer present initially on the as-received material and to partially remove the intermetallic particles from alloy surface. Figure 4.1 shows the surface of the alloy after degreasing and pickling procedures, the last process being chosen as a surface preparation treatment before applying any type of coating which was adopted through out the thesis.

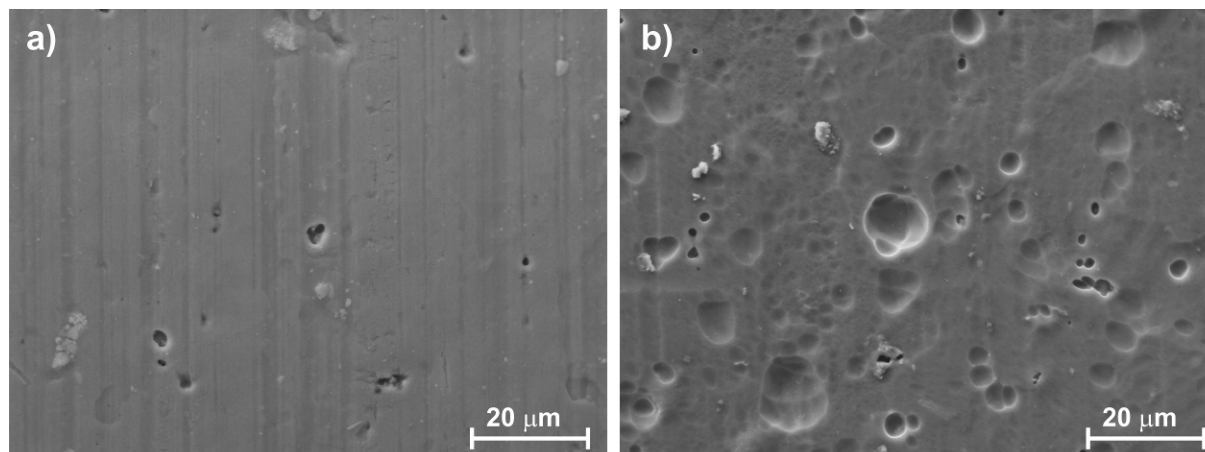


Figure 4.1 AA2024 Surface Preparation: a) Degreased and b) Pickled

4.2.2. Electrochemical cells

Different setups were built to obtain information about corrosion and inhibition process. Four cells were used, namely as: split, image assisted analysis, conventional or single, and galvanic coupling cell.

4.2.2.1. Split cell

The split cell comprises two cylindrical compartments connected by a porous glass frit, enabling current flow but limiting the exchange of chemical species between the two sides (Figure 4.2). AA2024 electrodes with an area of 2 cm^2 were immersed in each compartment of the cell. The environments of both chambers in the split cell may be altered independently, thus allowing a selective control of the anodic and cathodic reactions. With this scheme the cathodic reaction may be localised preferentially at one electrode by purging one side with air and the other with nitrogen. The galvanic current between the electrodes is measured with a potentiostat-based zero-resistance-ammeter (ZRA)^[6] using an SOLARTRON 1280. The potential was measured with respect to a saturated calomel electrode (SCE).

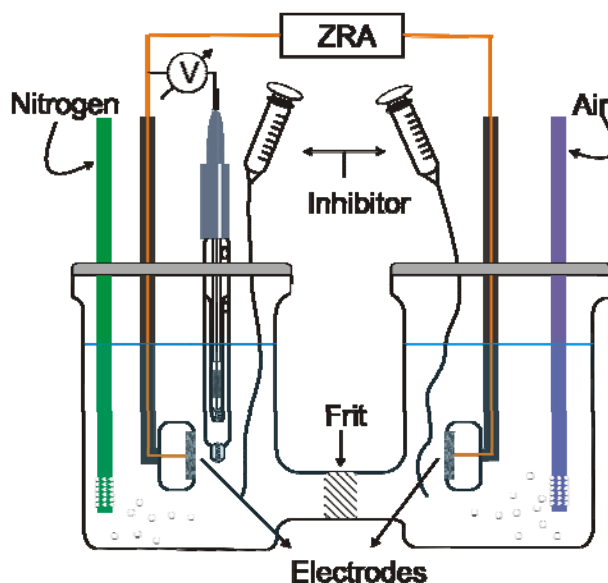


Figure 4.2. Scheme of the split-cell

The electrolyte was 3.5 % wt NaCl naturally aerated at the beginning of the experiment. The individual alloy specimens were immersed in the electrolyte for 15 minutes and, subsequently, nitrogen was passed in one compartment and air in the other. This resulted in the generation of a net anode (nitrogen compartment) and a net cathode (air compartment). After 30 minutes from the beginning of the experiment, 100 ppm of inhibitor were added to one of the two compartment and the resultant effect on current was observed. High grade reagents cerium nitrate ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%) and sodium chromate (Na_2CrO_4 , Aldrich, 99%) were used as inhibitors. The latter was used as benchmark. In the presented current-time plots, the current flowing in the external circuit from the net cathode (aerated compartment) to the anode (deaerated compartment) is assumed positive. Net current measurements were taken at a rate of 2 points/s. After the experiment, the specimens were observed using a ZEISS EVO 50 scanning electron microscope (SEM-EDXS).

The variation in the values of net current and corrosion potential after addition of inhibitor in one compartment, complemented by examination of the duration and shape of the respective transients, provide information on: i) the effectiveness and mechanism of inhibition (cathodic or anodic), ii) the occurrence of surface reactions involving charge transfer, and iii) the timescale under which inhibition, if any, takes place. Three different measures were recorded and the plots shown correspond to the average behaviour.

4.2.2.2. Image assisted analysis cell

The setup for image assisted cell is presented in Figure 4.3^[7]. Two similar AA2024 specimens, of dimension $1.6 \times 5 \text{ mm}^2$, were mounted in araldite resin. After hardening, the resulting block with the two embedded specimens was mechanically polished to $1 \mu\text{m}$ finish using diamond paste. The

resulting setup comprises two parallel alloy specimens (WE1 and WE2) embedded in araldite at a distance of 1 mm. In front of the specimens, at 1 mm of distance, a glass slide was fixed to enable observation of the surface by optical microscopy. Bees wax was used to assemble the components. After this procedure, the cavity between the alloy specimens and the glass was filled with approximately 2 ml of naturally aerated 3.5 % wt. NaCl. The solution was exposed to the atmosphere. The concentration of inhibitors (cerium nitrate and sodium chromate) was 100 ppm in 3.5 % wt. NaCl in order to compare the effect on the alloy. A SOLARTRON 1280 with two electrode cell configuration was used for Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), while a SOLARTRON MODULAB was utilised to measure Electrochemical Noise (EN). Potential was measured by a SCE reference, connected to the solution through a salt bridge filled with the test solution. Images of the alloy surface were taken every 5 and 2.5 min for EIS and EN, respectively.

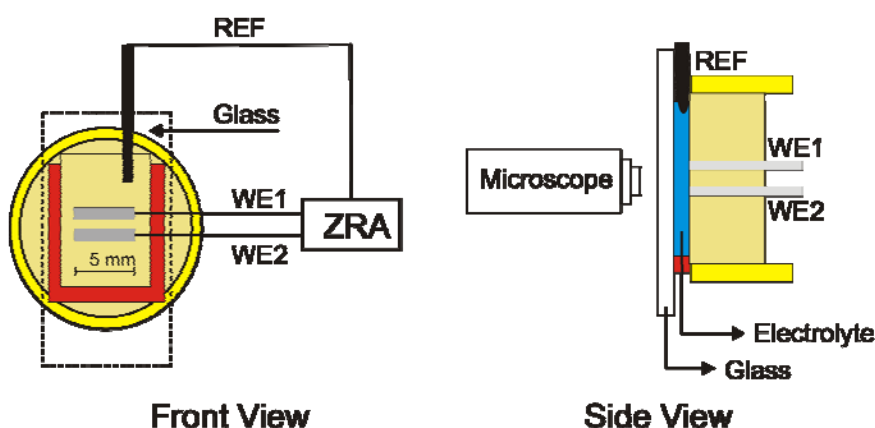


Figure 4.3. Scheme of the image assisted-cell

EIS tests were developed applying a sinusoidal ac signal of 10 mV (rms) amplitude at the open circuit potential over the frequency ranged from $3 \cdot 10^5$ Hz down to 10^{-2} Hz. Each value was obtained as the mean value of five measurements in a logarithmic sweep of frequencies (10 points per logarithmic unit). The electrochemical potential and current noise were recorded sequentially during a 24 h period. The two test electrodes were kept at zero potential difference from the start of immersion until the end of the test. At the beginning of every hour of immersion time, the potential noise was recorded first, immediately followed by the coupling current noise measurement. For both, the potential and current measurements, a 2 points/s sampling rate was used for 500 s in each measurement. Three different EIS and EN tests of each condition were recorded, and the plots correspond to the average behaviour.

4.2.2.3. Conventional or single cell

The conventional three-electrode cell is a standard cell consisting on a reference electrode of Ag/AgCl, a platinum foil as counter-electrode and AA2024 used as working electrode. The surface area of the test coupons (as the working electrode) exposed to the electrolyte was 15 cm². Open

circuit potencial (OCP) and potentiodynamic polarisation measurements were performed using an AUTOLAB PG-STAT 30. Open circuit potential was recorded as a function of immersion times taken potential values every 5 seconds. Potentiodynamic polarisation measurements were performed in the anodic direction from -100 mV vs SCE at a sweep rate of 0.2 mV/s. Prior to the polarisation measurements, the samples were immersed in NaCl solution for 120 min. With the intention to study the protection of the cerium nitrate on AA2024, two different concentrations were employed: 0.001 M and 0.01 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Inhibited electrolytes were employed to carried out electrochemical measurements in combination with NaCl or alone.

The surface morphology of AA2024 samples after electrochemical tests was investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) which was also used for the evaluation of the chemical composition. A Carl Zeiss EVO 40XVP microscope equipped with INCA ENERGY 250 microanalysis equipment was used.

4.2.2.4. Galvanic coupling cell

Different authors^[8] assert that cerium precipitation preferentially occurs on cathodic areas where reduction reactions take place. In order to confirm that the precipitation mechanism involving cerium is promoted on cathodic areas, a further test was made. AA8014 (2 % wt. Fe and 0.4 % wt. Mn) and pure copper DHP (Deoxidized High residual Phosphorous, P = 0.015-0.04 % wt.) were matched and immersed in a solution containing 0.001 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ in 3.5% wt. NaCl to form a galvanic coupling. AA8014 was the anode while pure copper constituted the cathode. After 6 hours of immersion, the aluminium alloys and pure copper surfaces were investigated through SEM-EDX. Morphology and chemical composition of local precipitates on the surface were analysed to evaluate the role of cathode and anode on cerium precipitation mechanism.

4.3. RESULTS AND DISCUSION

4.3.1. Split cell

At the beggining of the experiment, when the specimens are immersed in the two compartments, a relatively low current associated with random corrosion events was recorded by the ZRA. Gas flow was connected and the specimen located in the side flushed with nitrogen became a net anode, due to the progressive removal of oxygen and suppression of the cathodic reaction of oxygen reduction, while the specimen located in the compartment flushed with air, became a net cathode. This was revealed by the increasing value of the net current between both compartments. The qualitative observation of the current transient after the addition of inhibitors provides information about the effect of these compounds under conditions close to a freely corroding system, giving information on the cathodic or anodic nature of the inhibition process.

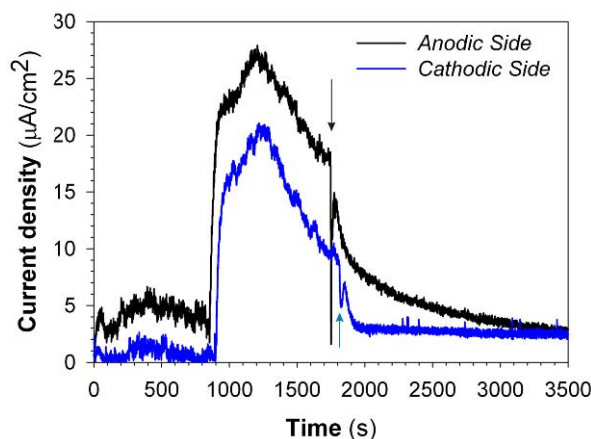


Figure 4.4. Current density vs. time plots for Sodium Chromate added in the anodic and cathodic compartments; arrows indicate inhibitor addition time

Addition of sodium chromate (Figure 4.4, *arrows indicate time of addition*) in the anodic compartment resulted in a very fast drop down to $9 \mu\text{A cm}^{-2}$ and further a gradual decrease in the net current until about $4 \mu\text{A cm}^{-2}$. When sodium chromate is added in the cathodic compartment a fast drop of the current is observed from $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ to the relatively low value of $2.5 \mu\text{A cm}^{-2}$. Consequently, the observed reduction in net current after addition of sodium chromate confirms its effectiveness both as anodic and cathodic inhibitor. However, when addition is performed to the anodic compartment, the time required for the achievement of a stable reduced net current is significantly longer than in the case of the addition in the cathodic compartment. Further, when addition to the anodic compartment is performed, a negative spike in the net current is observed, suggesting reduction of chromate on the anodic surface. This negative spike is explained considering that the electrons produced on the specimen in the anodic compartment by oxidation of aluminium and magnesium (S-phase) can be consumed directly on its surface for the reducing chromate ions, without passing through the external circuit. Therefore, the flow of electrons produced by oxidation of aluminium and normally consumed by oxygen reduction in the cathodic compartment, transiently drops after chromate addition, generating the negative spike in the current-time plot.

The addition of cerium nitrate to the 3.5 % wt. NaCl solution (Figure 4.5, *arrows indicate time of addition*) resulted in a reduction in the net current in either compartment. Cerium nitrate significantly reduces the net current when added to the cathodic compartment – from around $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ to about $4 \mu\text{A cm}^{-2}$ –, showing a much less marked effect when added to the anodic side. In this anodic side a small drop in current is observed, although the initial decrease in current was followed by a transient where several oscillations were observed. After the oscillations, the net current progressively decreased with time. After 40 minutes from the addition of cerium in the anodic and cathodic compartments, it is possible to note that the values of the net current do not diminish with the time. The absence of sharp current spikes suggests that the inhibition mechanism of cerium nitrate does not involve electron transfer reactions. Moreover, the timescale required for inhibition is similar for cerium nitrate and sodium chromate, with similar transient time after addition to the cathodic compartment.

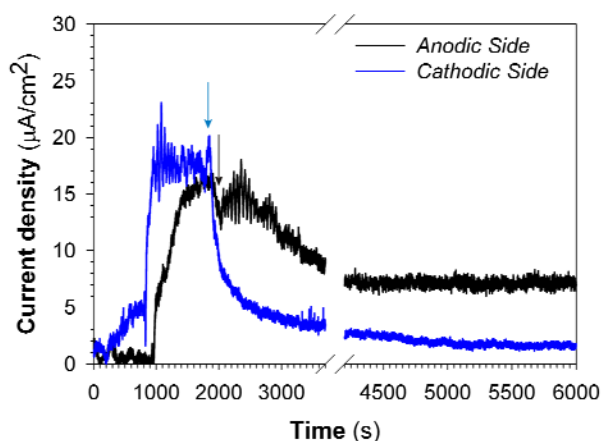


Figure 4.5. a) Current density vs. time plots for $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ added in the anodic and cathodic compartments; arrows indicate inhibitor addition time

Figure 4.6 displays the backscattered electron micrographs of the alloy surface on both the anodic and cathodic specimens used for the split cell experiments with and without the addition of cerium nitrate. All the images display second phase material surrounded by the alloy matrix showing an irregular scalloped morphology resulting from the pickled pre-treatment.

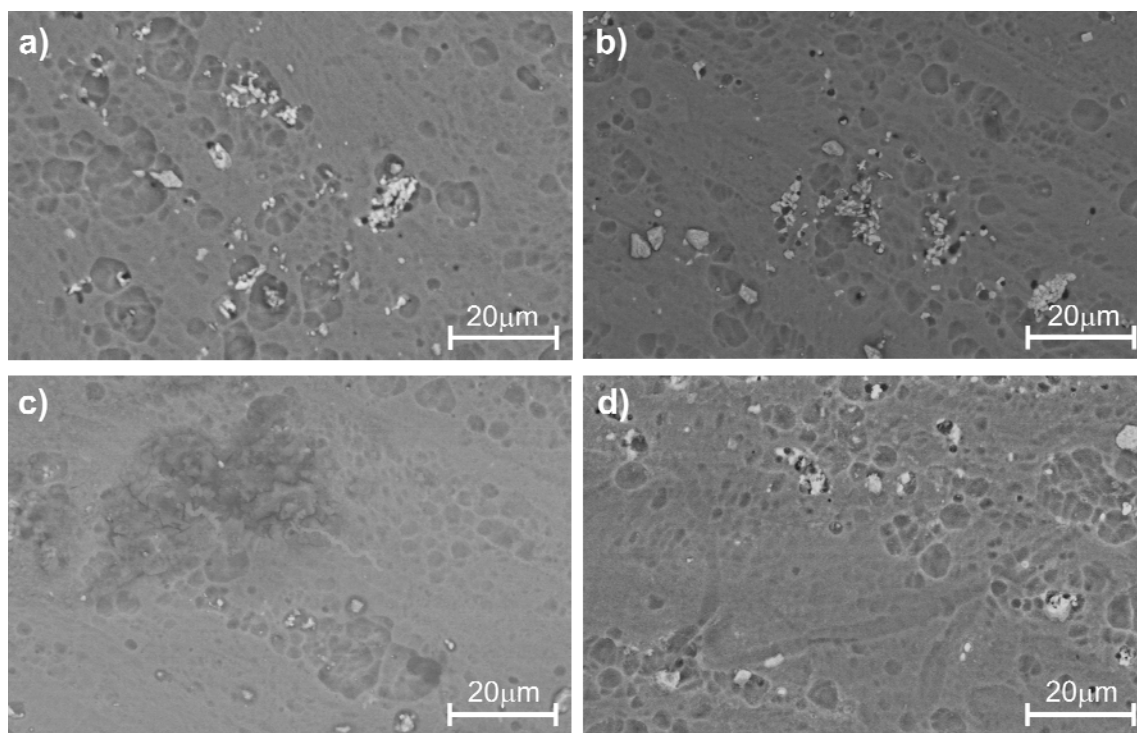


Figure 4.6. SEM images after the split cell experiment in absence (a,c) and with presence (b,d) of cerium nitrate in 3.5% wt. NaCl. a) and b) correspond to the anodic compartment, and c) and d) to the cathodic side

The specimens immersed in the anodic compartment in absence (Figure 4.6a) and with presence (Figure 4.6b) of cerium nitrate present a similar appearance, with cavities revealed in proximity to groups of second phase particles. The cavities result from selective dissolution of the magnesium-

containing particles (S-phase) which occurs during the early stages of immersion^[9]. No significant differences are evident in the presence or absence of cerium nitrate. Specifically, for the specimen immersed in the anodic compartment in absence of cerium nitrate, little or no corrosion product is observed (Figure 4.6a). This is attributed to the restricted cathodic reaction such that no local increases in pH, associated with oxygen reduction, are expected. As a consequence, the local acidification associated with the anodic reaction restricts precipitation of corrosion products on the surface, which appears relatively clean after the experiment.

Conversely, the specimens immersed in the cathodic compartment display significant differences in relation to the addition of cerium nitrate. Significant amounts of corrosion products are revealed close to groupings of second phase particles in absence of cerium nitrate (Figure 4.6c), while in the presence of the inhibitor – Figure 4.6d – the surface of the alloy does not show such corrosion products, but cavities similar to those revealed on the specimens immersed in the anodic compartment. Increased magnification images and EDX spectra provide further insight into the effect of cerium nitrate addition.

Figure 4.7 shows an analysis on a line scan on S-phase particles in the cathodic compartment revealing a high level of cerium above the intermetallics. This indicates that the local changes in pH at cathodic sites promote precipitation of cerium species, which reduce the local cathodic activity and, ultimately, the overall corrosion rate.

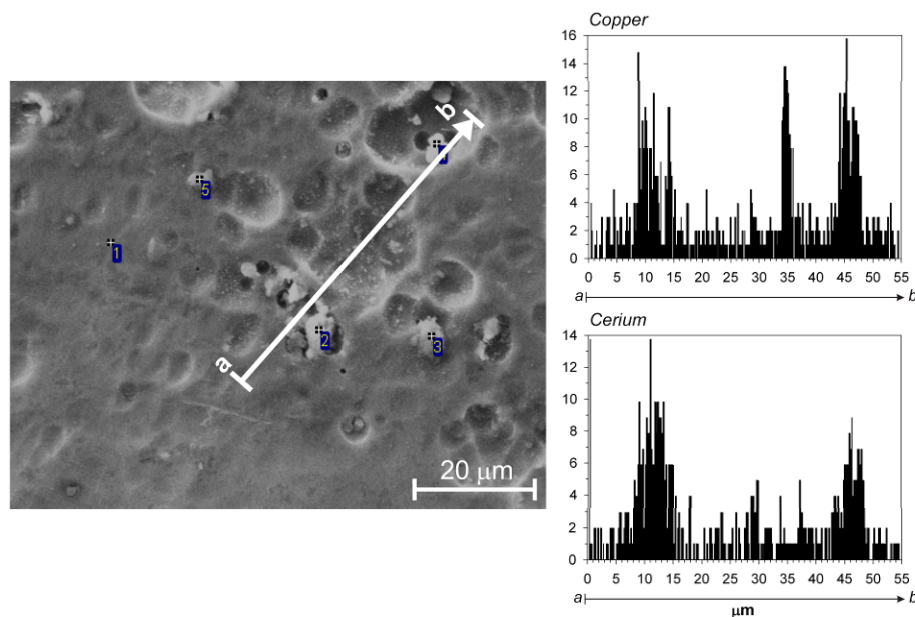


Figure 4.7. Backscattered SEM image and line scan profiles for copper and cerium for the specimen immersed in the cathodic compartment in presence of cerium nitrate

Observations with a similar EDX analysis on S-phase particles (Figure 4.8) of the specimen immersed in the anodic compartment give similar results for the aluminium and copper profiles than those observed in the cathodic compartment, but did not reveal a significant amount of cerium associated with the second phase material. Here, changes in pH in the region of influence of second

phase material are not expected, due to the absence of oxygen and, consequently, cerium is not detected.

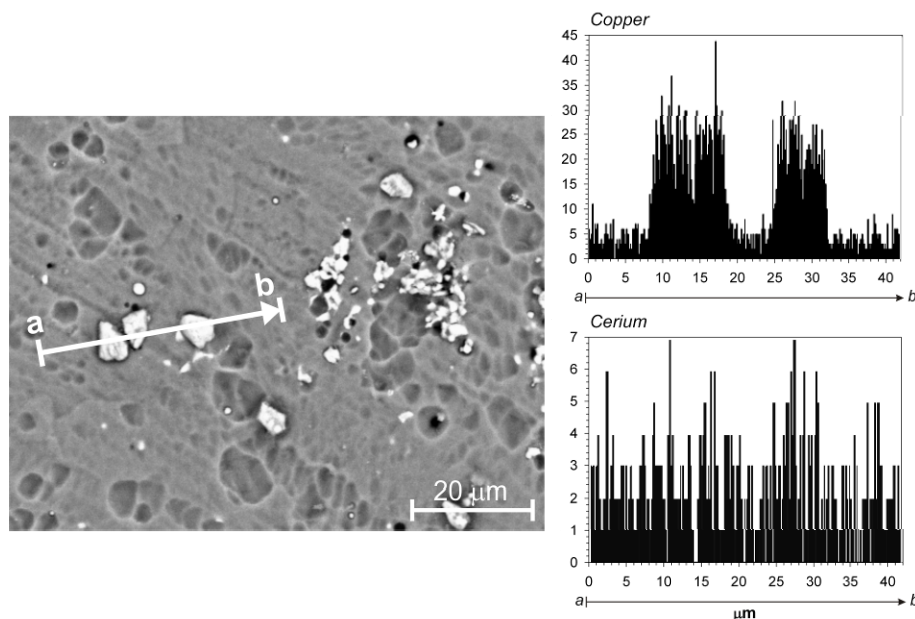


Figure 4.8. Backscattered SEM image and line scan profiles for copper and cerium for the specimen immersed in the anodic compartment in presence of cerium nitrate

4.3.2. Image assisted cell

Image assisted electrochemical analysis complements the split cell experiments by enabling investigation of the corrosion processes, specially electrochemical noise, since it allows a virtually unperturbed condition^[10]. The correlation of the electrochemical data with images of the corroding surface provides a powerful tool for comparative evaluation of the efficiency of the selected inhibitors.

Electrochemical impedance spectroscopy was performed on specimens assembled as described in Figure 4.3, in 3.5 % wt. NaCl with and without addition of 100 ppm of inhibitors; the resulting Bode plots are presented in Figure 4.9.

Two regions in the spectra are evident: a frequency region above 10 Hz, where the impedance spectrum appears free of noise, and a low frequency region where data scattering is high. The high frequency region reflects the behaviour of the majority of the alloy surface, which is covered by the air-formed oxide and displays pseudocapacitive behaviour, represented by a constant phase element. The scattering of data in the low frequency region is attributed to the interaction between the stimulating signal and localised corrosion events, such as meta-stable pitting with comparable time duration. Although the scattering of data could be considered an indication of a non-stationary system during the measurement and, therefore, the points in this region may not be completely reliable, some conclusions can be drawn from these impedance data.

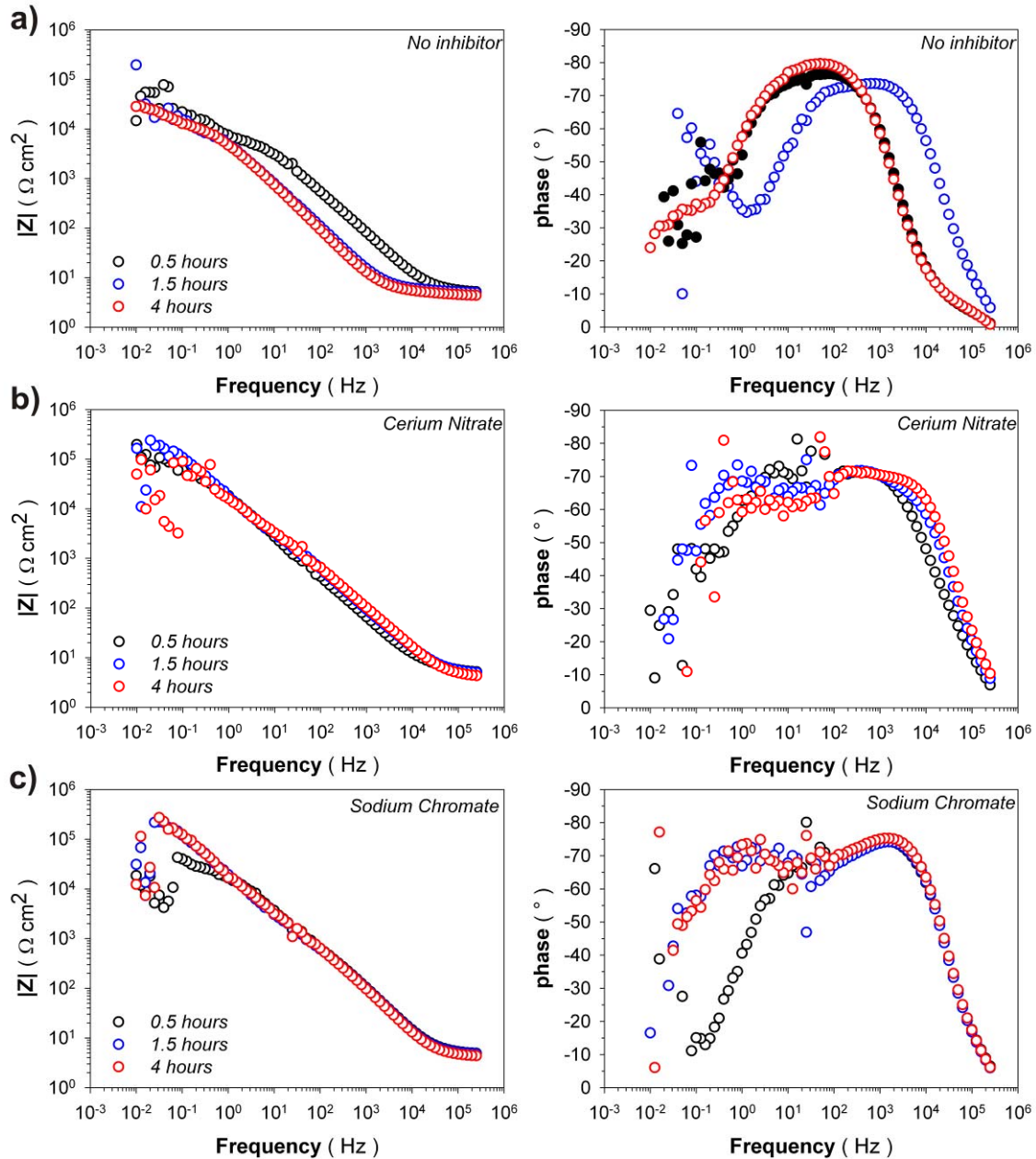


Figure 4.9. Bode plots for the bare AA2024 at different immersion times in a) 3.5 wt% NaCl solution, b) and c) 100 ppm of cerium nitrate and sodium chromate in 3.5 wt% NaCl solution

For the specimens immersed in the electrolyte without inhibitors, significant corrosion is expected. Therefore, a reduction of the impedance modulus at intermediate frequencies occurs during the early stages of immersion. This is due to the relatively large area of the activated anodic sites, which results in a general increase of the capacitance values during the early stages of the measurement; the extension of the regions covered by self-protecting film decrease and thus the activated anodic areas increase. In these activated anodic areas, the aluminium oxide film is thinner or absent and, therefore, the electrolyte is closer to the metal. In these locations, the capacitance is higher compared with passive regions, where a thicker aluminium oxide separates the metal and the electrolyte. After the

early stages of immersion, 1.5 hours, the extension of activated anodic sites stabilises and no further variation of impedance in the medium frequency range is observed.

Very similar behaviour, both in terms of impedance modulus and phase were observed in the case of the addition of sodium chromate and cerium nitrate to the sodium chloride solution. In both case due to the inhibition effects, the extension of anodically activated corroding areas is significantly reduced and, therefore, the impedance modulus in the medium frequency range does not decrease with immersion time, reflecting a relatively stable value of the capacitance associated with the presence of the Al_2O_3 film. The low frequency oscillations in potential and current produce an interaction between the current response associated with the stimulating signal and the current naturally generated by localized corrosion events, such as pitting initiation and repassivation. Therefore, in the low frequency region of the impedance spectra, the points appear scattered. Conversely, the relatively long timescales of the potential and current perturbations associated with a corrosion event do not affect the high frequency response, where the measured current is related to the stimulating potential signal by the capacitive response of the Al_2O_3 film present on the alloy surface.

From this plot no significant differences are observed in the inhibition behaviour of sodium chromate and cerium nitrate.

Figure 4.10 shows the surface appearance of the specimens at the beginning of immersion and after immersion for 4 hours in absence and in presence of 100 ppm of cerium nitrate and sodium chromate during the EIS measure. The images show a clear corrosion process in absence of inhibitor, while the cerium and chromate inhibitors in the electrolytic solution provide significant protection of substrate.

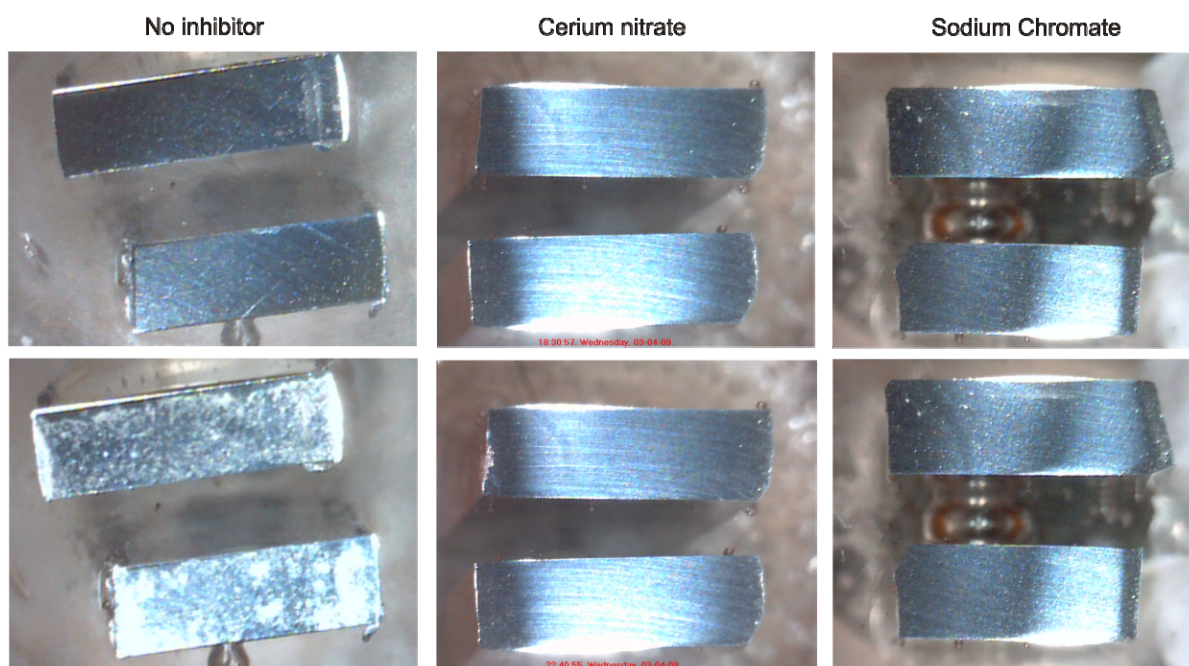


Figure 4.10. Surface appearance by image assisted cell in 3.5% wt. NaCl without and with inhibitors. Top: at the beginning of immersion and Bottom: after 4 hours of immersion.

In order to complement the results of EIS, electrochemical noise measurements were performed. Figure 4.11 presents the potential and current noise in the time domain.

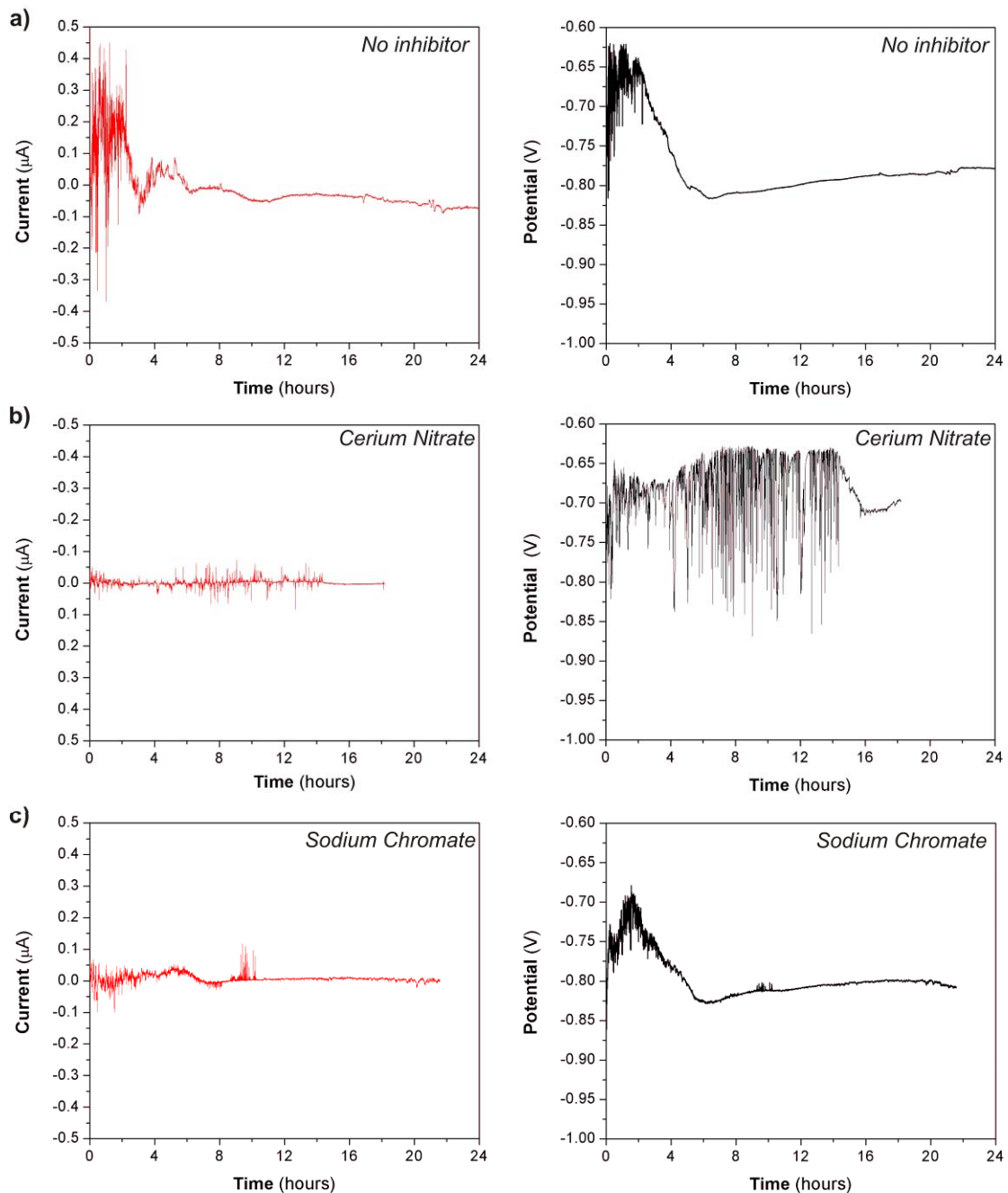


Figure 4.11. Electrochemical Noise results for the bare AA2024 in a) 3.5 wt% NaCl solution, b) and c) 100 ppm of cerium nitrate and 100 ppm of sodium chromate in 3.5 wt% NaCl solution

Electrochemical noise measurements provide an alternative approach to the estimation of the impedance of the corroding electrodes in the low frequency region. While only the modulus of the impedance can be determined, and the estimation is generally noisy, this approach overcomes some of the limitations associated with the conventional measurement of electrochemical impedance. In particular, it avoids any faradaic effect resulting from the applied current. Using electrochemical noise

measurements, the modulus of the impedance may be estimated from the electrochemical current and potential noise and adequate data manipulation enables satisfactory time resolution^[11].

For specimens immersed in the solution without inhibitors, large amplitude fluctuations in the potential and current signal, associated with initiation and repassivation of metastable pits, were observed over an initial two-hour period. Conversely, in the case of the specimens immersed in presence of cerium nitrate, negative-going potential transients were observed for 15 hours after immersion. Notably, such potential drops were not associated with large current spikes, unlike the case of the alloy immersed in absence of inhibitor. Similar measurements performed in presence of sodium chromate displayed intermediate behaviour, with significant potential fluctuations for about 5 hours, followed by a potential decrease, and a less noisy signal. Overall, current fluctuations were significantly larger during the initial stages of immersion for the specimen immersed in absence of inhibitors compared with the two other cases.

The metallurgical phases present at the surface of AA2024 at the commencement of the experiment like S-phase (aluminium-copper-magnesium), aluminium-copper and aluminium-copper-manganese-iron phases, (Chapter 1, Paragraph 1.13)^[9, 12] are responsible of the behaviour of the potential and current curves recorded during the electrochemical noise experiments. The S-phase is anodic with respect to the other phases, being rapidly dissolved during the early stages of immersion. As a consequence, after relatively short immersion times, only the anodic matrix and the cathodic phase are present on the alloy surface. The corrosion potential is then determined by the relative surface area of the metallurgical phases, and by the reaction kinetics involved. Above the alloy matrix, due to the presence of the air-formed film, the anodic reaction of aluminium oxidation takes place only at a reduced number of local temporarily activated sites, such as metastable pits, and this results in a reduction of orders of magnitude of effective anodic area compared with the macroscopic area. Conversely, the cathodic phases are generally covered by a flawed oxide which does not prevent oxygen reduction and can be considered active. As a consequence, for the specimen immersed in the electrolyte without inhibitors, the potential is relatively cathodic during the initial stages of immersion, due to the low number and surface area of activated anodic sites on the alloy surface. However, as metastable corrosion take place, local anodic sites are generated and the potential is temporarily driven to more anodic values, recovering once repassivation occurs.

Considering the relatively large areas of activated anodic and cathodic sites in the specimen immersed in absence of inhibitors, relatively large anodic events and associated current fluctuations produce comparatively small variation in potential. With increased immersion time, stable corrosion takes place on both specimens, the extension of stable anodic regions increases significantly and the potential progressively decreases and stabilizes, with the net current relatively low and stable.

Similar considerations apply to the specimen immersed in presence of cerium nitrate. However, in this case, small fluctuations in current, associated with relatively small anodic events, produce large fluctuations in potential. This is due to the increased impedance associated with the build up of cerium hydroxide/oxide products at the cathodic sites. From an electrochemical viewpoint, when the cathodic inhibitor is added, the effective cathodic area is reduced. As a consequence, a relatively small anodic

event, such as initiation of a metastable pit with an associated relatively small current can result in a significant drop of potential in the anodic direction. Eventually, after long immersion times, the majority of the cathodic sites can be permanently deactivated and thus, the potential progressively drifts towards more anodic values. Coverage by cerium containing products and reduction in the cathodic sites activity is achieved during the first 15 hours of immersion, after which the potential decreases to relatively low values and the current stabilises.

For the specimen immersed in the presence of sodium chromate, the mixed action of the inhibitor, reducing both anodic and cathodic activities, results in reduced potential fluctuations in the early stages of the immersion, due to reduced amplitude of the anodic events.

Comparative evaluation of the efficiency of corrosion inhibitors can be obtained by real time observation of the specimen surface, and quantified by calculation of the low frequency impedance from the electrochemical noise signal^[7, 11a, 13]. Figure 4.12 shows the impedance calculated from the electrochemical noise signal (by fast Fourier transforms FFTs, through of the selection of the data segment length for performing the averaging of multiple impedance spectra collected at different times) and surface appearance of the specimens after immersion for 4, 8 and 18 hours in absence and in presence of cerium and chromate inhibitors. During the very early stages of immersion, no significant evidence of corrosion was observed on the specimens and the low frequency limit of the impedance modulus, was similar for the specimens immersed in absence of inhibitor and in presence of sodium chromate in the region of $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and one order of magnitude higher for the specimen immersed in the presence of cerium nitrate. It should be noted that the values of impedance modulus in the high frequency region calculated from the electrochemical noise, were similar to the impedance modulus in the low frequency range measured conventionally, indicating good agreement between both measurements.

After 4 hours of immersion (Figure 4.12), the presence of significant amounts of corrosion products was revealed on the surface of the specimen immersed in absence of corrosion inhibitors, the low frequency impedance decreasing to approximately to $3 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. In contrast, the low frequency impedance of the specimen immersed in presence of cerium nitrate approached to $3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ while the low frequency impedance of the specimen immersed in presence of sodium chromate remained stable at approximately $6 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. After 8 hours, the low frequency impedance modulus maintains relatively stable, for the sample immersed in electrolyte without inhibitor. A slightly higher value appeared in presence of sodium chromate ($4 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), and a significantly higher value was revealed for the specimen immersed in presence of cerium nitrate ($4 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$). After immersion for 18 hours, the trend in the low frequency impedance values was maintained, but the areas affected by the corrosion process were significantly expanded on the specimen immersed in absence of inhibitors. No signs of corrosion were evident on the surface of the specimens immersed in the electrolyte containing cerium nitrate or sodium chromate confirming their role as inhibitors

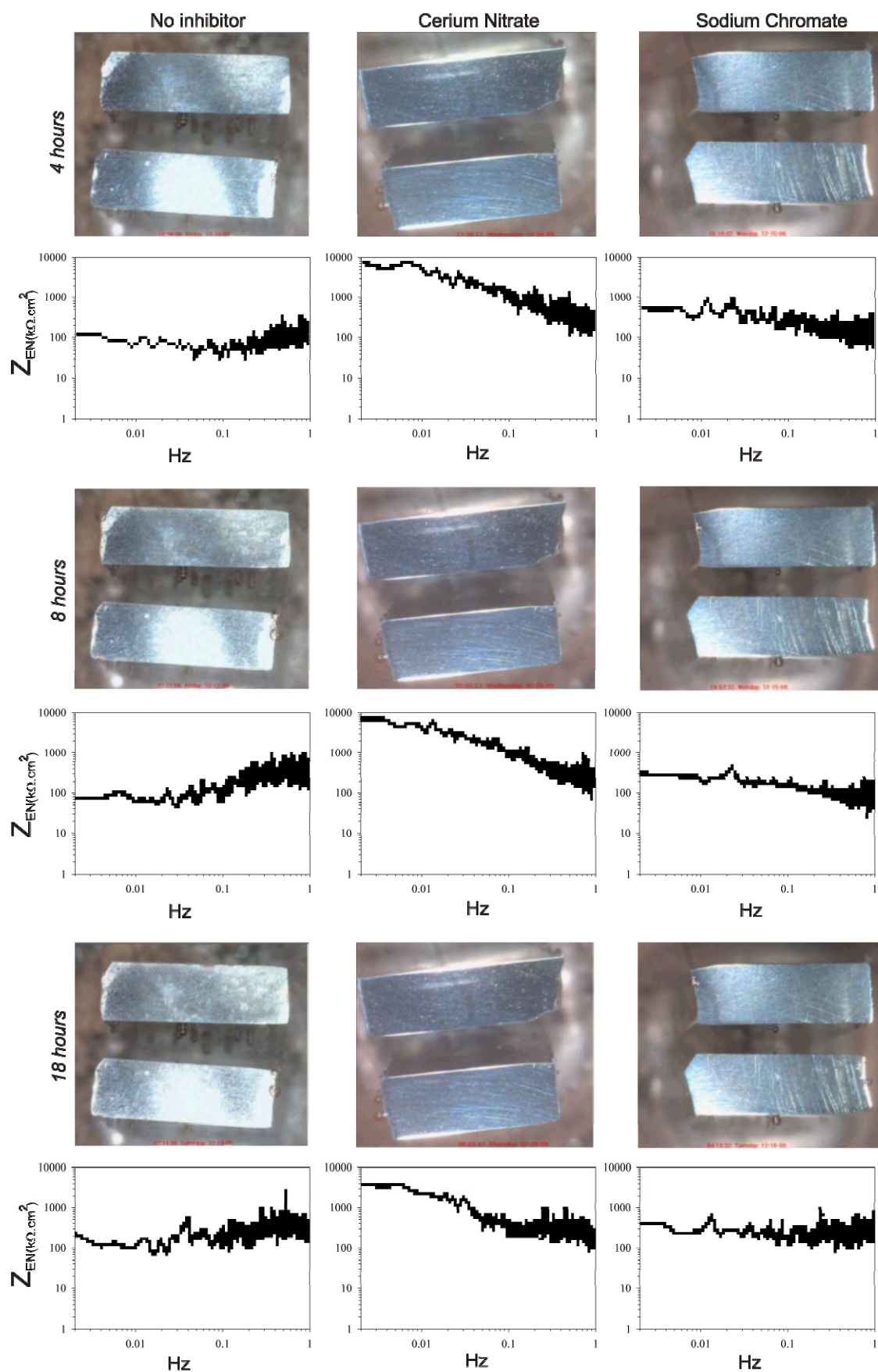


Figure 4.12. Impedance calculated from the electrochemical noise signal and surface appearance of the specimens after immersion for 4, 8 and 18 hours in absence and in presence of cerium and chromium inhibitors

Further, the time evolution of the low frequency impedance modulus (calculated as the average of the impedance modulus at 1.953 mHz, 3,906 mHz and 5,859 mHz) is presented in Figure 4.13 to provide an overall view of the impedance behaviour^[13]. It is evident that the presence of cerium nitrate results in a significant increase of impedance modulus at low frequencies compared with the case of the specimen immersed in absence of inhibitor. Further, this high value of impedance modulus is maintained for the duration of the measurement. Similar behaviour is observed in the case of sodium chromate, although the increase in impedance modulus is reduced compared with cerium nitrate. The high impedance is related to effective corrosion inhibition, which is confirmed from the absence of corrosion on the specimens immersed in presence of cerium nitrate or sodium chromate^[7].

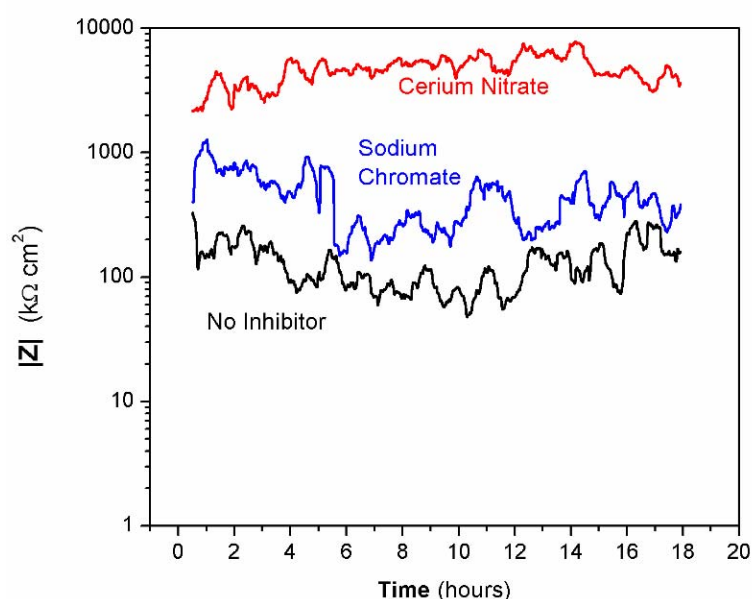


Figure 4.13. Time evolution of the low frequency impedance calculated from the electrochemical noise signal for the specimens immersed in absence of inhibitors and in presence of cerium nitrate and sodium chromate

4.3.3. Conventional Cell

The high efficiency of cerium nitrate as an inhibitor has been demonstrated in the last paragraphs. The aim of using a conventional cell in specific conditions is to study in depth the interaction between AA2024 and cerium nitrate and the mechanisms of protection of this inhibitor. The electrolytic solution concentration used in this test was more diluted – 0.05 M NaCl – than that previously used to better control the corrosion kinetics and thus to better study the mechanism of protection taking place.

4.3.3.1. Open Circuit Potential for AA2024 pickled samples

Figure 4.14 shows the open circuit potential (OCP) for pickled AA2024 as a function of immersion time in different electrolytic solutions. The measurements were performed in 0.05 M NaCl (black line), and in 0.05 M NaCl containing either, 0.001 M (blue line) and 0.01 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (red line).

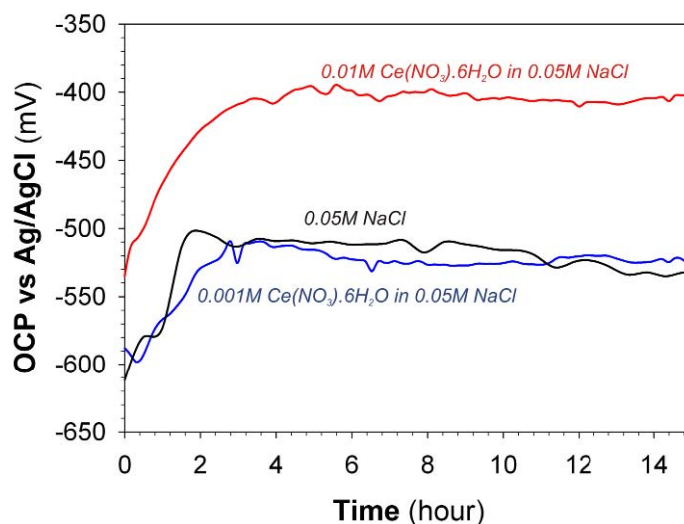


Figure 4.14. OCP for pickled AA2024 as a function of immersion time in different electrolytic solution. Black line: 0.05M NaCl, blue line: 0.001M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and red line: 0.01M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, both in 0.05M NaCl solution

At the beginning, pickled AA2024 immersed in 0.05M NaCl displays an initial OCP around -600 mV which continuously increases during the first hour of immersion. Afterwards, OCP remains constantly close to -510 mV which can be considered as the “steady” corrosion potential (E_{corr}) of pickled AA2024. This OCP increase is explained as a transitory behaviour, likely associated with the dissolution of intermetallics on the metal surface. This observation coincides with previous electrochemical results obtained in the split and image analysis cells.

In particular, the dissolution of magnesium leads to the modification of the surface chemical composition causing a variation in the equilibrium at the metal/electrolyte interface.

Figure 4.15 shows a hypothetical scheme describing current and potential applied on pickled AA2024 immersed in a solution containing chlorides. Immediately after immersion, OCP may be determined by the combination of the reduction reaction occurring in cathodic areas and the magnesium oxidation reaction (OCP_1). During immersion in the electrolyte, the magnesium progressively dissolves and the straight line describing this reaction, which is associated with the amount/dimensions of the anodic (magnesium) areas shifts to lower current.

OCP for pickled AA2024 immersed in 0.05 M NaCl continuously increases until it reaches a more noble potential (OCP_2) where the remaining amount of magnesium on the surface has a lower contribution to the anodic current. Afterwards, OCP_2 assumes a constant value because the aluminium oxidation and the reduction reactions do not significantly change as the metal surface does not undergo substantial chemical composition variation.

OCP measurement performed on pickled AA2024 immersed in a solution 0.05 M NaCl containing 0.001 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (blue line in Figure 4.14) shows a very similar behaviour (black line in Figure 4.14). Apparently, the amount of cerium nitrate added is insufficient to modify the OCP trend of pickled AA2024.

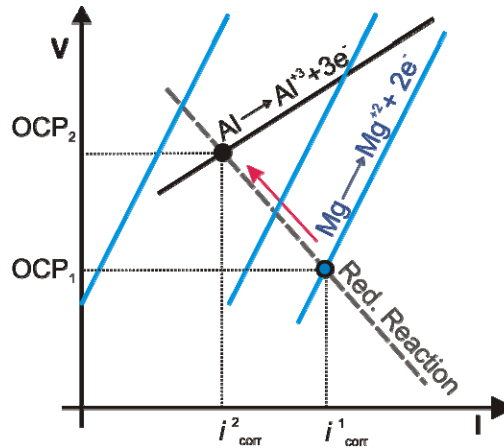


Figure 4.15 Hypothetical scheme of redox reactions for pickled AA2024 immersed in a solution 0.05 M NaCl without inhibitor

Figure 4.16 shows hypothetical scheme of the redox reactions which can be involved in the explanation of this behaviour. The well known mechanism^[12a, 14] suggests that a precipitation of cerium oxide-hydroxide can occur at the cathodic areas when corroding systems are considered. The cerium cathodic inhibition tends to reduce the current involved in the reduction processes causing a modification of OCP measured. However, the OCP detected for pickled AA2024 was similar to that acquired employing the solution in the absence of cerium, indicating that the amount of cerium added may be insufficient to allow an effective inhibition. Indeed, cathodic areas involved in cerium precipitation may be only a fraction of those available on the aluminium surface.

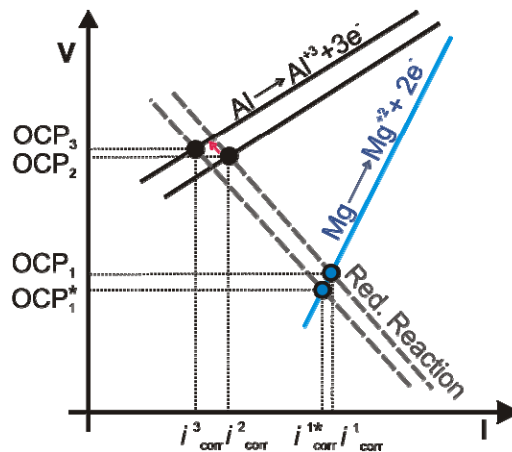


Figure 4.16 Hypothetical scheme of redox reactions for pickled AA2024 immersed in a solution 0.05 M NaCl with 0.001 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

To prove this hypothesis, SEM-EDXS analysis was carried out on pickled AA2024 after immersion for 6 days in a 0.05 M NaCl solution containing 0.001 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Figure 4.17 shows the surface morphology and the chemical composition of two different areas of the sample.

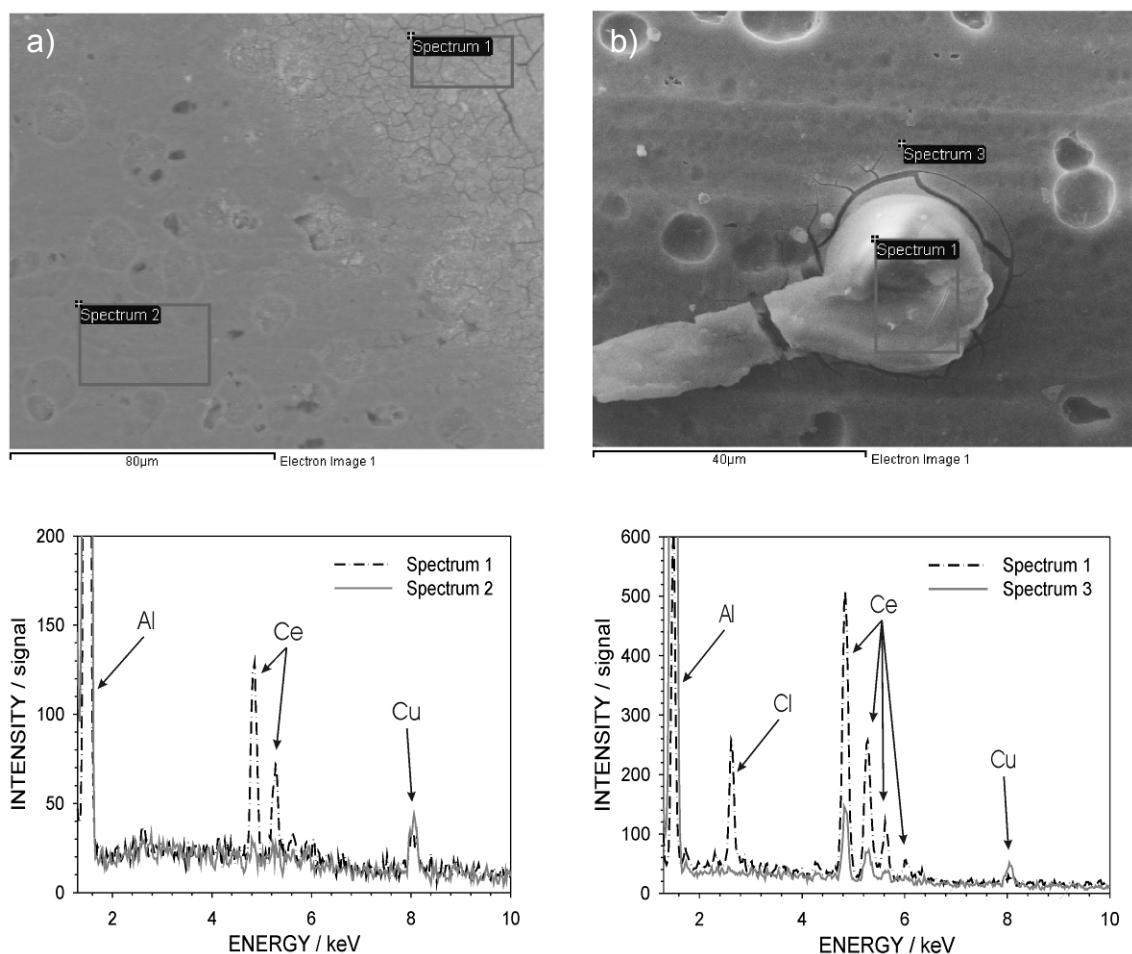


Figure 4.17 SEM-EDXS analysis, surface morphology and chemical composition spectra detected on two different areas on pickled AA2024 after immersion for 6 days in a solution 0.05M NaCl containing 0.001M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Figure 4.17a evidences two different areas: on the top-right a cracked layer can be recognised while the remaining area looks uncovered. The spectrum associated with the covered area (Spectrum 1) shows the presence of a significant amount of cerium while that acquired on the uncovered area (Spectrum 2) does not show any cerium signal. This suggests that only a few sites are involved in the precipitation mechanism of cerium compounds, as the concentration of the inhibiting solution is too low to provide active protection to the whole surface. Furthermore, upon high magnification SEM-EDX analysis of the region at the interface between covered and uncovered substrate (Figure 4.17b) it was possible to underline a remains thin layer. The cerium content detected in the area associated with Spectrum 1 is higher than that obtained in the surrounding areas (Spectrum 3). The cerium precipitation observed in the region described by Spectrum 1 can likely be associated with the formation of cerium compounds such as hydroxides or oxides. Despite the absence of obvious local precipitation in the surface morphology of the surrounding regions they remain corrosion free. Nevertheless, cracks were observed at the interfaces between the region covered and those uncovered by the local precipitates.

Spectrum 3 shows a cerium signal lower than that acquired in the region where the local precipitation is observed which confirms the cathodic nature of the non-precipitable covered regions. The thin film observed is believed to correspond to the oxidation of aluminium after 6 days.

The area involved in this mechanism can be limited by the amount of cerium available in the solution. Figure 4.16 shows the scheme of the redox process which can occur when AA2024 immersed in aqueous solution 0.05M NaCl containing 0.001M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is considered. The reduction in the cathodic current associated with cerium inhibition should shift the OCP to more negative values. The initial OCP_1 should tend to more negative shifting to OCP_1^* if magnesium oxidation reaction is considered always the same. Otherwise, the magnesium dissolution modifies OCP shifting it in the direction of more noble values (OCP_2). Moreover, the formation of a partial protective layer on the metal surface tends to reduce the areas susceptible to corrosion contributing to the increasing of OCP value (OCP_3).

OCP measurements performed on pickled AA2024 immersed in a solution of 0.05 M NaCl with a higher amount of cerium nitrate (red line) - 0.01 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - displays quite different behaviour. Figure 4.14 shows that the initial slope of the curve tends to increase faster reaching a constant value around -400mV after 5 hours immersion.

The value is more than 100 mV higher than those of the other OCP measurements. The different “electrochemical equilibrium” is likely due to the available amount of species introduced in the electrolyte which strongly influences the redox processes. The inhibition of cathodic areas associated with the decrease in their activity due to the precipitation of cerium compounds should reduce the cathodic current in the system, improving AA2024 corrosion behaviour. The OCP shifting from active to more noble values cannot be explained with the inhibition mechanism associated with cerium precipitation on cathodic sites because the cathodic inhibition mechanism tends to reduce OCP rather than increase it.

Figure 4.18 shows the possible scheme explaining the behaviour of pickled AA2024 immersed in 0.05 M NaCl containing 0.01 M cerium nitrate. As seen before, it is possible that the cathodic current reduction – due to cerium precipitation - should modify the OCP towards more active values, but OCP measurements show the opposite behaviour, moving towards more noble values. This evidence might lead to an inhibition of oxidation reactions.

As observed in Figure 4.17b in some regions a protective thin film is formed on the aluminum surface which could cover the anodic areas in addition to the conventional cathodic area coverage. This film could be able to reduce the oxidation rate of aluminium shifting OCP_2^* to OCP_4 . Based on these considerations, the formation of a continuous film on the aluminium alloy surface may be due to cerium ions involvement as well as to the salt counter ion used. In this work, cerium nitrate was employed as cerium source and then nitrate ions may be involved in the oxide layer formation. Nitrates are considered as oxidant species and are often employed as oxidant agents in some electrochemical process.

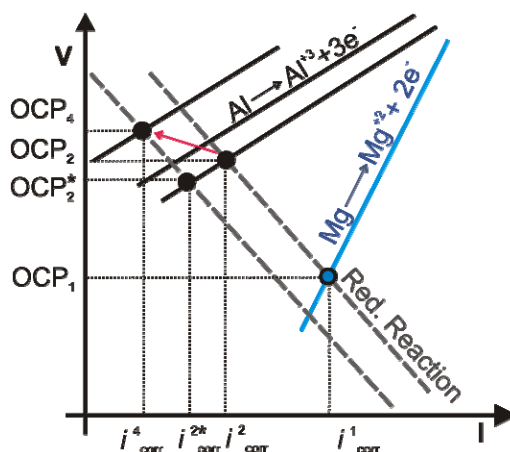


Figure 4.18 Hypothetical scheme of redox reactions for pickled AA2024 immersed in a solution 0.05 M NaCl with 0.01 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Therefore, nitrate ions can modify the metal surface promoting the formation of a passive aluminium oxide/hydroxide able to improve AA2024 corrosion resistance in addition to the inhibition mechanism due to cerium precipitation. Then, the combination of cerium precipitation essentially occurring on the cathodic areas and the formation of a continuous oxide layer promoted by nitrates action might explain the OCP shifting towards more noble values when the 0.01M cerium nitrate solution is considered. Figure 4.19 shows the surface morphology of pickled AA2024 immersed in a 0.05 M NaCl solution with 0.01 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for 11 days.

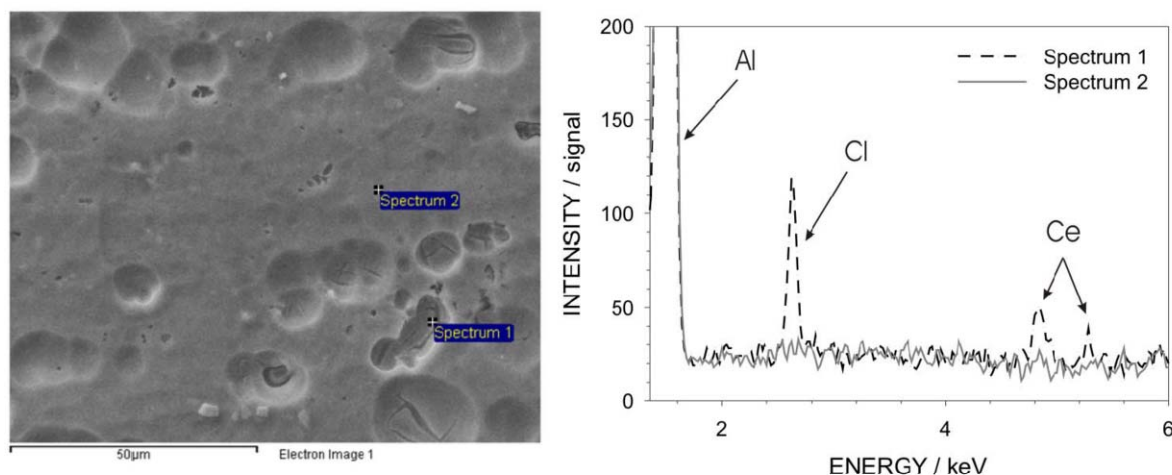


Figure 4.19 SEM-EDXS analysis, surface morphology and the chemical composition spectra detected on two different areas on pickled AA2024 after immersion for 11 days in a solution 0.05M NaCl containing 0.01M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

In the regions where the pickling attack is less severe and the substrate morphology is not rough, the film is homogeneous and difficult to recognise. Spectrum 2 detected in these area evidences a low cerium signal indicating that a relatively thinner film is formed. Spectrum 1 which was acquired at the bottom of cavity, displays a higher amount of cerium compared to that observed in Spectrum 2. Indeed, cerium K and L lines were detected suggesting that a non-negligible amount of cerium compounds covers the aluminium substrate at the bottom of the cavities. Moreover, SEM-EDX analyses were performed after 11 days immersion, which is a time period that might be considered sufficient to cause severe corrosion on AA2024 in a solution containing chlorides. Instead, pickled AA2024 surface was not corroded; however, it appeared slightly yellow suggesting that a modification of cerium oxidation state occurred. Considering nitrates, the oxidation state of cerium ions is Ce^{+3} and the solution appears colourless while after immersion of AA2024 sheet for 11 days the solution and AA2024 surface appear yellow, typical of compounds containing cerium with oxidation state Ce^{+4} [15].

4.3.3.2. Potentiodynamic polarisation of AA2024 pickled samples

In order to perform a deeper evaluation, potentiodynamic polarisation curves were plotted to study the effect of cerium on the corrosion behaviour of AA2024. The curves were carried out as the second step of the experimental procedure employed in which the first step consisted of OCP measurement for 15 hours. This procedure enables to combine information obtained from OCP monitoring and polarisation measurements carried out on the same exposed area. Figure 4.20 shows the anodic polarisation curves obtained for pickled AA2024 in the conventional three electrolytic solutions employed in this study: the 3.5 % wt. NaCl, and inhibited with 0.001 M and 0.01 M cerium nitrate, respectively.

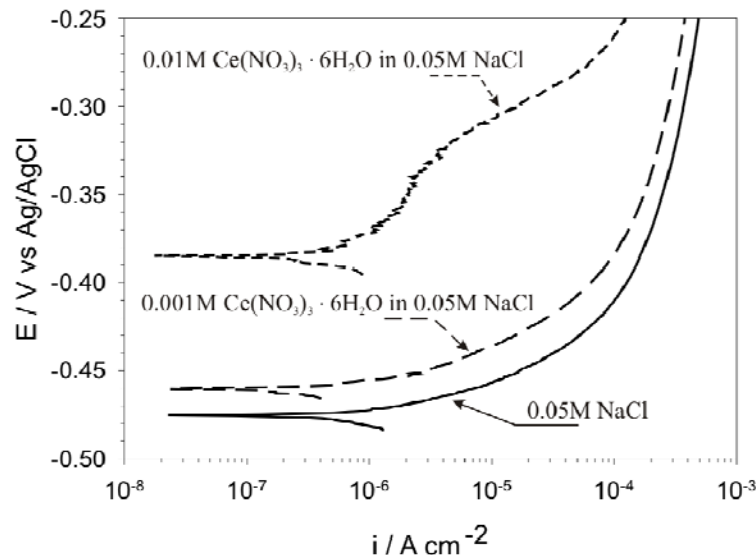


Figure 4.20. Anodic polarization curves performed on pickled AA2024. Solid line: 0.05M NaCl, long dash line: 0.001M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and short dash line: 0.01M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, both in 0.05M NaCl solution

The polarisation curve obtained for pickled AA2024 in 0.05 M NaCl (solid line) does not evidence a passive region and the breakdown potential cannot be identified. The intersection between the anodic and cathodic Tafel straight curves enables to identify the corrosion current (i_{corr}) density at around $4 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ and corrosion potential (E_{corr}) around -480 mV . The potentiodynamic polarization curve carried out on pickled AA2024 immersed in 0.05 M NaCl with 0.001 M cerium nitrate (long dash line) shows that E_{corr} shifts slightly towards more noble values confirming that 0.001 M cerium nitrate does not cause wide variation on surface equilibrium. Although the passive region is not identified yet, the Tafel curves interpolation indicates a lower i_{corr} than the previous one.

In the case of using sodium chloride with 0.01 M cerium nitrate (short dash line) as electrolyte the passive range extending for almost 50 mV and the current densities are compatible with the passive behaviour of the aluminium alloy. Although it is not possible to localise a clear breakdown potential where the passive layer suddenly fails, the current density starts to increase at a relatively higher rate when overvoltage reaches -320 mV . This behaviour can be associated with the increasing corrosion process that provokes an augment of the active substrate areas. Nevertheless, potentiodynamic polarisation tests confirm that the improvement in AA2024 corrosion behaviour depends on cerium nitrate concentration: the larger the cerium nitrate amount added, the better the corrosion protection obtained.

Figure 4.21 displays the AA2024 surface after the potentiodynamic polarisation test performed in the more concentrated cerium solution. The figure shows regions with big precipitates (Spectrum 2) and others without any local precipitation (Spectrum 4). These precipitates are probably associated with a different mechanism than that occurring during free immersion (OCP tests, Figure 4.15).

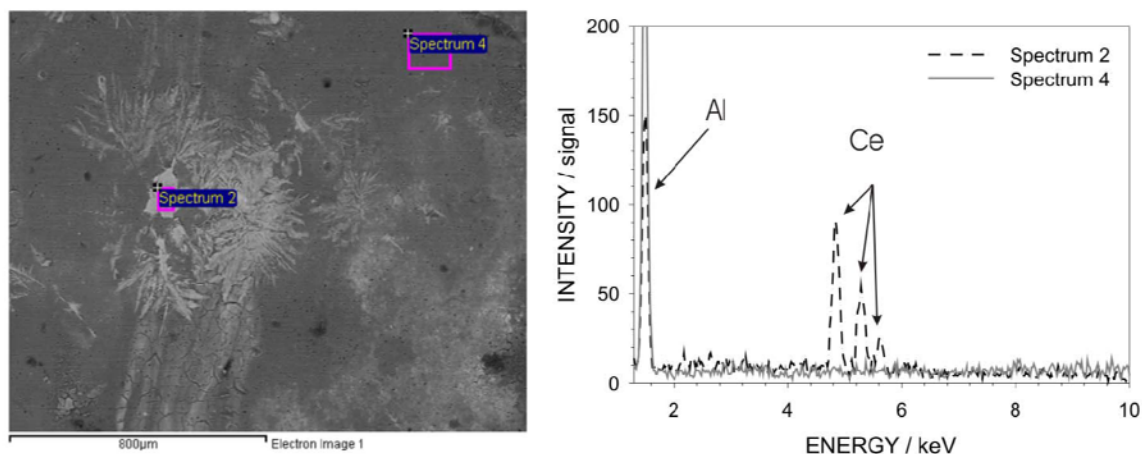


Figure 4.21 SEM-EDXS analysis, surface morphology and chemical composition spectra detected on two different areas on pickled AA2024 after potentiodynamic polarization test performed in a solution containing 0.001M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0.05M NaCl

Indeed, during anodic potentiodynamic polarisation, AA2024 acts as an anode where oxidation reactions are promoted. Cathodic reactions take place on the counter electrode which consists of a platinum foil. Therefore, precipitation occurring during anodic polarization tests has to be promoted by

oxidation reactions rather than cathodic reactions. Spectrum 2 evidences a very intense cerium signal – K lines are highly intense and clear - suggesting that precipitates are constituted by cerium compounds. Otherwise, Spectrum 4 displays a lower cerium signal.

4.3.4. Galvanic coupling cell

In an effort to better understand AA2024 corrosion inhibition mechanisms provided by cerium nitrate in electrolytic solution, a simple final procedure was employed: a metal sheet with anodic behaviour was matched with another exhibiting cathodic behaviour. AA8014 was matched with a sheet of pure copper, the first behaving as an anode while the latter as a cathode. The galvanic couple was immersed in a 0.05 M NaCl aqueous solution containing 0.01 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. This experimental procedure permits the separation of anodic and cathodic sites to univocally identify cerium effect on both, the anode and the cathode. Figure 4.22 is a scheme of the galvanic couple generated in the electrolyte. A short-circuited electrochemical cell is created when the electrolytic solution reaches the couple, where the aluminium surface starts to corrode while reduction reactions occur at the copper surface, Figure 4.22a). Thus, the copper surface should act as the preferential site for cerium precipitation while aluminium should only be involved as the anode in the electrochemical couple, Figure 4.22b).

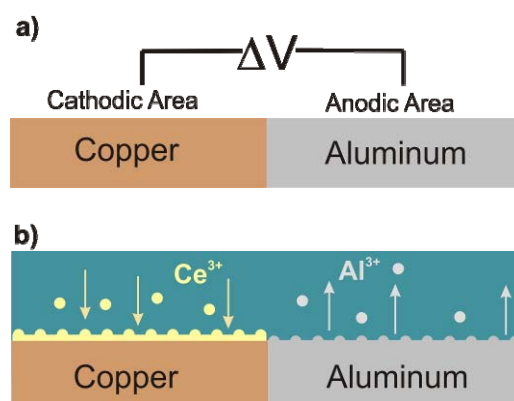


Figure 4.22. Scheme of a) the galvanic couple and b) after immersion in the electrolytic solution containing cerium nitrate

Figure 4.23 shows the appearance of the copper sheet coupled with pure aluminium immersed for 6 hours in the solution containing cerium nitrate. The copper surface is almost entirely covered by precipitates with different morphologies, Figure 4.23a. EDX analysis performed on both types of morphologies enabled the detection of cerium signals suggesting that local precipitation or formation of the thin film occurred on the entire copper surface. This confirms that cathodic regions can be considered preferential sites for the precipitation of cerium compounds.

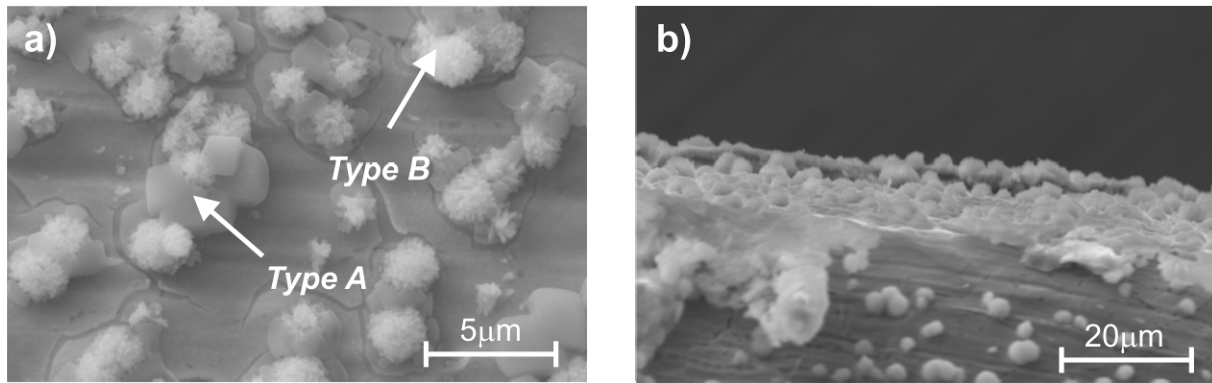


Figure 4.23. SEM-EDXS analysis, surface morphology of copper sheet immersed together with pure aluminium for 6 hours in the solution containing cerium nitrate. a) surface b) cross view

Figure 4.24 shows a scheme of the possible reactions occurring at the AA2024 surface, involving second phase particles and aluminium matrix with cathodic and anodic behaviour, respectively. Following the mechanism proposed for galvanic coupling between pure copper and aluminium sheets, cerium precipitation should occur only near cathodic sites. Thus, second phase particles with cathodic behaviour where reduction reactions take place – in the scheme hydrogen evolution is represented – should be covered by cerium compounds as the pH increases. The aluminium matrix should not be involved in the reaction because cerium precipitation depends on local pH variation. Alkaline pH promotes precipitation of different cerium compounds following the Pourbaix diagram^[16].

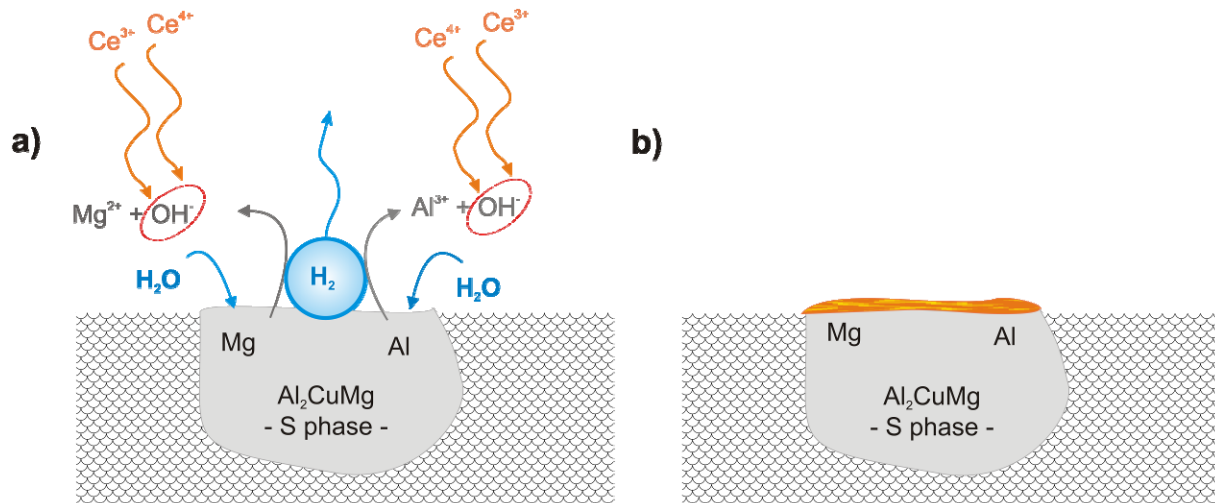


Figure 4.24 Scheme of the reactions at AA2024 surface a) Reactions of the main intermetallic of the alloy and b) Precipitation and pasivation of cerium compounds

A final test was performed keeping a sheet of AA8014 in 0.05 M NaCl aqueous solution containing 0.01 M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for several days. SEM-EDXS analysis did not show cerium precipitation at the metal surface. For AA8014, the intermetallics present on the surface are rich in iron and manganese with a cathodic behaviour relative to aluminum matrix. In this case, cerium precipitation does not occur or occur very slowly probably because the driving force associated with

cathodic and anodic behaviour of intermetallics and matrix – depending on the ability of cathode to promote reduction reactions and the anode/cathode area ratio – is not enough to provide electrochemical reaction with adequate rates.

4.4. PARTIAL CONCLUSIONS

The corrosion mechanism of AA2024 in cerium chloride-based electrolytes was investigated by means of polarisation test and local measurement methods.

The electrochemical procedures allowed the comparison of corrosion inhibitor efficiency of chromium and cerium under conditions close to a free corroding system.

Using the split cell technique, it was possible to identify effects of cathodic or anodic inhibition. It was demonstrated that cerium presents a significant effect on cathodic reactions and a lower anodic effect. SEM showed that the addition of cerium leads to the formation of deposits in the cathodic particles (S-phase), hindering the anodic and cathodic processes. The formation of precipitates was related to an increase of the pH in such locations resulting from the cathodic processes.

Image assisted electrochemical noise analysis was used to complement EIS measurements and the problems appearing at low frequency. A comparative evaluation of corrosion inhibitor efficiency was possible by using impedance values calculated from electrochemical noise, and also by surface appearance. It was shown that high values of impedance are associated with effective corrosion inhibition. Further, by direct comparison of synchronised electrochemical data and surface images, it was possible to compare the efficiency of the selected inhibitors with respect to two reference conditions (blank and chromate).

Additional studies developed on conventional and galvanic cells allowed clarifying the electrochemical response of cerium on the AA2024. A mechanism of cerium protection is proposed based on the precipitation on cathodic sites. By these techniques, it was shown that efficiency of corrosion inhibition by cerium nitrate is equivalent to the chromate reference over the timescale under study.

REFERENCES

- [1] M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Addison and J. Waldrop, *Surface and Coatings Technology* **2001**, *140*, 58-66.
- [2] a) D. R. A. B.R.W. Hinton, N.E. Ryan, *Materi. Forum* **1986**, *9*, 162-173; b) B. R. W. H. R. Arnott, N.E. Ryan, *Corrosion* **1989**, *45*, 12.
- [3] R. P. G. R.G. Buchheit, P.F. Halva, B. Mckenie, G.L. Zender, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (8), 2621.
- [4] N. E. R. D.R. Arnott, B.R.W. Hinton, B.A. Sexton, A.E. Hughes, *Appl. Surf. Sci.* **1985**, *22-23*, 236-251.
- [5] a) W. J. Clark, J. D. Ramsey, R. L. McCreery and G. S. Frankel, *Journal of the Electrochemical Society* **2002**, *149*; b) M. Iannuzzi, J. Kovac and G. S. Frankel, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 4032-4042; c) M. Iannuzzi and G. S. Frankel, *Corrosion Science* **2007**, *49*, 2371-2391.
- [6] T. S. a. M. A. H. Hassannejad, *Surface Engineering* **2009**, *25 - 5*, 393 - 402.
- [7] N. C. Rosero-Navarro, M. Curioni, R. Bingham, A. Durán, M. Aparicio, R. A. Cottis and G. E. Thompson, *Corrosion Science* **2010**, *52*, 3356-3366.
- [8] a) M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, A. C. Bastos, O. V. Karavai and M. G. S. Ferreira, *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 2622-2628; b) P. Campestrini in *Microstructure-related Quality of Conversion Coatings on Aluminium Alloys*, Vol. Doctor Netherlands Institute, **2002**, p. 247.
- [9] a) Y. Liu, M. A. Arenas, P. Skeldon, G. E. Thompson, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, H. Habazaki and K. Shimizu, *Corrosion Science* **2006**, *48*, 1225-1248; b) M. Curioni, M. Saenz De Miera, P. Skeldon, G. E. Thompson and J. Ferguson, *Journal of the Electrochemical Society* **2008**, *155*.
- [10] R. A. Cottis, *Materials World* **1999**, *7*, 482-483.
- [11] a) R. A. Cottis, M. A. Al-Ansari, G. Bagley and A. Pettiti, *Materials Science Forum* **1998**, *289-292*, 741-754; b) R. A. Cottis in *An evaluation of electrochemical noise for the estimation of corrosion rate and type*, Vol. **2006**, pp. 064321-0643211; c) R. A. Cottis, *Russian Journal of Electrochemistry* **2006**, *42*, 497-505.
- [12] a) K. A. Yasakau, M. L. Zheludkevich, S. V. Lamaka and M. G. S. Ferreira, *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 5515-5528; b) Totten and MacKenzie, *Handbook of Aluminium*, Marcel Dekker, **2003**, p.
- [13] S. Turgoose and R. A. Cottis, *Corrosion Testing Made Easy, Electrochemical Impedance and Noise*, Houston, **1999**, p. 149.
- [14] a) F. J. B. M. Bethencourt, J.J. Calvino, M. Marcos, M.A Rodríguez-Chacón, *Corros. Sci* **1998**, *40*, 1803-1819; b) A. E. Hughes, D. Ho, M. Forsyth and B. R. W. Hinton, *Corrosion Reviews* **2007**, *25*, 591-605.
- [15] P. Y. S.A. Hayes , T.J. O'Keefe, M.J. O'Keefe, J.O. Stoffer, *Journal of electrochemical society* **2002**, *149*, C623-C630.
- [16] M. Pourbaix, *Corrosion Science* **1974**, *14*, 25-82.

CAPÍTULO 5. RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS

DEL SISTEMA TEOS – MPS – HEMA (TMH)
PARA LA PROTECCIÓN DE ALEACIONES DE
ALUMINIO AA2024

5. RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS DEL SISTEMA TEOS – MPS – HEMA (TMH) PARA LA PROTECCIÓN DE ALEACIONES DE ALUMINIO AA2024

5.1. INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 4 se ha evaluado el poder inhibidor del nitrato de cerio, y se ha demostrado que el cerio precipita sobre las partículas intermetálicas cuando los procesos de corrosión se activan y el pH aumenta, favoreciéndose las condiciones para formar óxidos e hidróxidos estables que protegen frente a la corrosión. Por otro lado, el ion nitrato también contribuye a la protección aumentando la pasivación del sustrato.

Un sistema de protección ideal frente a la corrosión debería combinar la protección pasiva (barrera física frente al electrolito) que ofrece un recubrimiento sin defectos, con la acción de inhibición de la corrosión de los iones cerio. Estos iones deben permanecer en el recubrimiento manteniendo la capacidad de difundir hacia la zona del metal donde se desarrolle un proceso de corrosión.

En este capítulo se evaluarán las propiedades físico-químicas y de resistencia a la corrosión de un recubrimiento obtenido a través de la ruta sol-gel, con una matriz híbrida orgánica-inorgánica con un alto contenido polimérico y que incorpora nitrato de cerio. La principal ventaja del método sol-gel es la posibilidad de sintetizar materiales diseñados a medida con características definidas a través de la selección adecuada de los precursores y de las rutas de síntesis. Por otro lado, el mayor contenido de orgánico en estructuras híbridas permite el uso de temperaturas de sinterización más bajas que preservan la integridad de los metales y aleaciones, y que evitan cambios estructurales con la temperatura, degradando sus propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. En el caso del AA2024, se ha demostrado que el tratamiento térmico de reforzamiento mecánico origina una estructura que puede dañarse con tratamientos térmicos adicionales, como la sinterización o el curado de los recubrimientos a temperaturas mayores de 120 °C.

La preparación de estas estructuras híbridas requiere un control estricto de la síntesis y de todos los parámetros involucrados en el proceso para obtener una interpenetración de las redes orgánica e inorgánica sin separación de fases. El objetivo es combinar la protección barrera del recubrimiento sol-gel con el efecto de auto-curado generado por la incorporación del cerio.

La composición seleccionada para realizar el dopado de cerio está basada en resultados previos del grupo de investigación del departamento de Vidrios donde se ha desarrollado esta tesis^[1]. El sol precursor (TMH) consiste en la combinación de un precursor inorgánico – TEOS (tetraetilortosilicato) –, con un precursor híbrido – MPS (3-metacriloxipropil-trimetóxisilano), y un monómero orgánico – HEMA (2-hidroxietil metacrilato) –, Figura 5.1. El TEOS y la parte inorgánica del MPS originan el esqueleto de la red inorgánica Si-O-Si, mientras que la incorporación del monómero HEMA, con un doble enlace C=C, es susceptible a la polimerización orgánica compatible con el grupo vinilo del MPS. Adicionalmente, el grupo hidroxilo presente en la estructura del HEMA abre la posibilidad de obtener una estructura más abierta e hidrofílica, que permita la rápida difusión de iones cerio, proporcionando así protección activa cuando se genera un defecto en el sistema de protección.

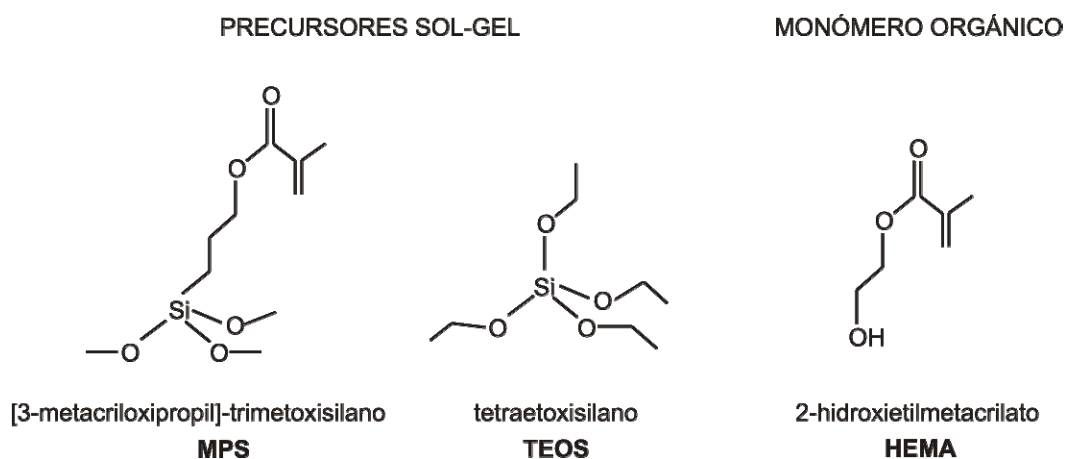


Figura 5.1. Estructura química de los precursores utilizados en los soles híbridos

En este capítulo, se describirá el proceso de síntesis del sol TMH y la incorporación del nitrato de cerio para la obtención de recubrimientos, así como la evaluación electroquímica de los mismos, haciendo un especial hincapié en determinar la eficiencia del cerio como inhibidor en una matriz híbrida.

5.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.2.1. Síntesis de los soles

Los precursores utilizados en la síntesis del sol TMH se ilustran en la Figura 5.1. Se han utilizado tetraetoxisilano (TEOS, ABCR, 98 %), [3-metacriloxipropil]-trimetoxisilano (MPS, ABCR, 98 %), 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA, Aldrich, 97 %) y etanol absoluto como solvente. La relación molar de los precursores TEOS:MPS:HEMA fue de 60:30:10. Las reacciones de hidrólisis y condensación se catalizaron con HNO_3 0.1N y la polimerización orgánica se activó utilizando 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN, Aldrich, 98 %) como iniciador. Como fuente de Ce (III) se utilizó nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%).

La síntesis se desarrolló en un proceso en dos pasos en un reactor cerrado. En el primer paso, se llevaron a cabo las reacciones de pre-hidrólisis del TEOS y MPS en una concentración de 150 gL^{-1} SiO_2 en etanol durante 3 horas a 50°C . Se ha utilizado una relación molar de $\text{H}_2\text{O}/(\text{TEOS}+\text{MPS}) = 0,5$. La cantidad de agua aportada por la solución de ácido nítrico 0,1 N fue ligeramente menor a la necesaria para generar una red inorgánica completamente condensada a través de enlaces Si-O-Si (2 moles de H_2O por mol de TEOS y 1,5 moles de H_2O por mol de MPS), con el fin de evitar que el exceso de grupos OH^- generen la gelificación prematura del precursor híbrido o la separación de fases en el siguiente paso^[2].

En el segundo paso, se incorporó el monómero orgánico HEMA y el iniciador AIBN al sol pre-condensado, junto con una cantidad extra de etanol para alcanzar dos concentraciones de 50 y 60 gL⁻¹, TMH-50 y TMH-60, respectivamente. La cantidad de AIBN se fijó a 0,01 moles por mol de C=C inicial. La polimerización orgánica se desarrolló a 65°C. Se extrajeron muestras a distintos tiempos de tratamiento térmico durante las primeras 4 horas y se enfriaron rápidamente a 5°C para detener los procesos de polimerización orgánica e inorgánica. Estas muestras se usaron para determinar el grado de polimerización orgánica por FTIR y la viscosidad del sol en función del tiempo. La Figura 5.2 resume esquemáticamente el procedimiento de síntesis del sol híbrido.

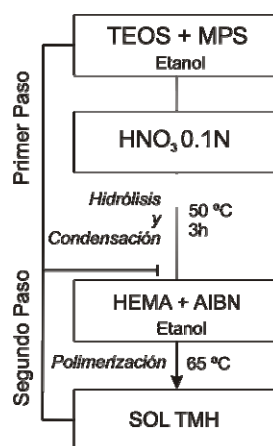


Figura 5.2. Esquema del proceso de síntesis del sol TMH

Para obtener el efecto inhibidor se agregó nitrato de cerio en una relación molar Ce/Si de 1/99 al final del proceso de polimerización orgánica del sol. El sol dopado se denomina de aquí en adelante como 1Ce-TMH-50.

La Figura 5.3 muestra un esquema de la estructura híbrida del sol *TMH* obtenida en estudios previos a partir de espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear de ²⁹Si y ¹³C [1]. En esta estructura destaca la interpenetración de las dos redes, orgánica e inorgánica, y una distribución rica en grupos OH, provenientes tanto de los grupos silanol – Si-OH – que no han condensado, como de los presentes en la estructura del HEMA.

El factor clave a controlar en la incorporación del cerio es la estabilidad reológica del sol, y que la estructura de los recubrimientos permita la disponibilidad y movilidad de los iones de cerio. Si el dopante se agrega al final de la síntesis es de esperar que el cerio se coordine con los grupos OH de la superficie de la estructura, y esté más disponible para participar en los procesos de auto-curado del sustrato metálico, evitando así modificar el sol precursor TMH. Por otro lado, la incorporación del cerio en la mezcla de los alcóxidos o con el precursor híbrido podría representar un problema conduciendo a la modificación de las propiedades de la estructura híbrida *TMH*, producida por el incremento del agua proveniente de la sal hexahidratada de cerio. Aunque se corrigió el exceso de agua en la síntesis, otro inconveniente puede producirse por la distribución del cerio en el interior de

la estructura, disminuyendo su capacidad de lixiviación y, más importante, por la acción catalizadora de los iones cerio en los procesos de condensación inorgánica, que conduciría a la gelificación del sol.

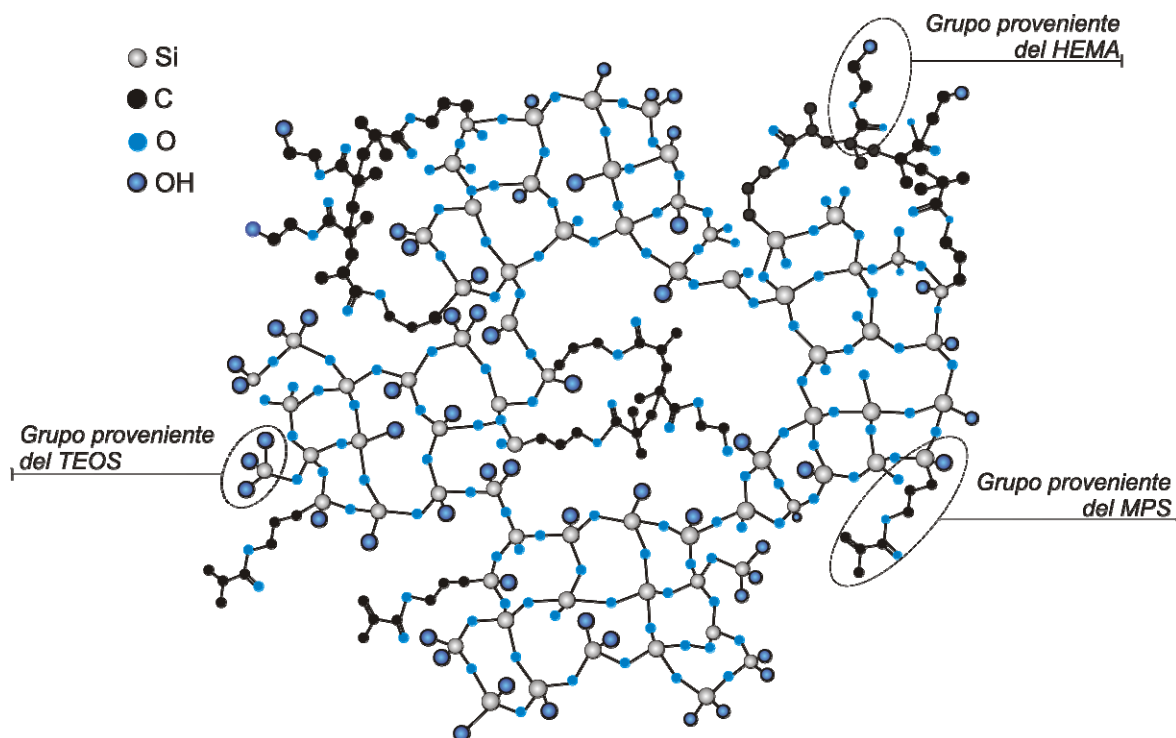


Figura 5.3. Estructura esquemática del TMH ^[1]

5.2.2. Preparación de los recubrimientos

Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de AA2024 (5 x 7 cm²) y portaobjetos de vidrio sodo-cálcico (2,5 x 7 cm²). Los sustratos de aluminio AA2024 se sometieron al procedimiento de limpieza por decapado, descrito en el Capítulo 4, apartado 4.2.1: “*Substrate Preparation*”. Los portaobjetos de vidrio se limpiaron usando un detergente y posteriormente se trataron en ultrasonidos durante 30 minutos en una solución de etanol al 75% para favorecer la adherencia del recubrimiento.

Se obtuvieron recubrimientos de distintos espesores utilizando el método de inmersión-extracción con velocidades entre 10 y 52 cm.min⁻¹, secados a temperatura ambiente durante 30 minutos y densificados durante 60 minutos a 120 °C en aire, con una velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹.

5.2.3. Caracterización de los soles y recubrimientos

5.2.3.1. Estabilidad reológica de los soles

La estabilidad reológica de los soles se evaluó a través de la evolución de su viscosidad utilizando un reómetro rotacional (Haake, RS50) provisto de un dispositivo de doble cono. En cada ensayo se usó un volumen de muestra de 5 mL y una temperatura de ensayo de 25 °C. La velocidad

de cizalla se aumentó de 0 a 1000 s^{-1} en 5 min, se mantuvo a esta velocidad máxima durante 1 minuto y luego se disminuyó a 0 s^{-1} en 5 min.

5.2.3.2. Análisis estructural de los soles y recubrimientos

Se utilizó un equipo de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR Vertex 70, Brücker, con ATR-Golden Gate Specac) para estudiar las reacciones de hidrólisis y condensación. También se analizó la evolución de los dobles enlaces C=C durante el tratamiento térmico de los recubrimientos. Los espectros de FTIR-ATR se registraron entre 400 and 4000 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros se deconvolucionaron a través del algoritmo de Levenberg Marquardt utilizando el programa OPUS Version 5.5 (Vertex 70 Standard Systems). Los mejores ajustes se obtuvieron considerando una combinación de bandas Gaussiana/Lorentziana 60/40 aproximadamente. Se fijaron los anchos de banda entre 20 y 30 cm^{-1} , mientras que las frecuencias e intensidades variaron libremente. Los ajustes resultaron con un R^2 mayor que el 99.9%.

La homogeneidad, adherencia y espesor de los recubrimientos se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC) usando un equipo HITACHI S-4700 Field Emission. Además, se estudiaron los recubrimientos sobre AA2024 después de la caracterización electroquímica. El análisis químico elemental de los recubrimientos se realizó usando espectroscopía EDX (Energy Dispersive X-ray, NORAN system six) conectado al microscopio electrónico de barrido.

5.2.3.3. Espesor de los recubrimientos

Los espesores se midieron mediante perfilometría (Talystep Profilometer, Taylor Hobson) sobre una raya practicada en el recubrimiento sobre sustrato de vidrio después del tratamiento térmico.

5.2.3.4. Caracterización Electroquímica

El análisis del comportamiento de los recubrimientos frente al proceso de corrosión se hizo a través de curvas potenciodinámicas y de espectroscopía de impedancia compleja (EIC). Las medidas electroquímicas se desarrollaron en una celda convencional de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de calomelanos y como contra-electrodo un hilo de platino. El área del electrodo de trabajo fue de 15 cm^2 . Las medidas potenciodinámicas se realizaron entre -0.5 y 1.5 V con respecto al potencial de circuito abierto a una velocidad de barrido de potencial de 2 mV/s en una solución $0,5\text{ M}$ de NaCl. Las medidas de impedancia compleja (EIC) se estudiaron en función del tiempo, en un rango de frecuencias de $2\cdot 10^4\text{ Hz}$ a 10^{-2} Hz con una señal de corriente alterna de 5 mV en una solución acuosa de $0,05\text{ M}$ de NaCl. Los ensayos se realizaron con un impedancímetro Gamry FAS2 y su posterior análisis con el programa Gamry Echem Analyst para ajustar a circuitos equivalentes.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Caracterización física y estructural de los soles y recubrimientos

La polimerización de precursores orgánicos e inorgánicos puede desarrollarse en forma secuencial o simultánea. Los ejemplos en los que se comienza con la polimerización orgánica están basados en la síntesis de polímeros lineales o copolímeros funcionalizados con precursores de polímeros inorgánicos, tales como grupos trialcóxisilano, que están presentes tanto en la red orgánica como en los extremos de cadena. Un inconveniente de comenzar la síntesis con la polimerización orgánica es la alta viscosidad de las soluciones resultantes, así como la necesidad de evitar el contacto con la humedad para impedir la gelificación de los soles durante su almacenamiento.

Generalmente, los recubrimientos obtenidos a partir del proceso sol-gel parten de un sol en el que se desarrolla la polimerización inorgánica; a continuación se deposita el recubrimiento, y durante el tratamiento térmico de consolidación de la capa se produce la polimerización orgánica y continúa, a un ritmo más lento, la condensación inorgánica. En estas condiciones es muy difícil desarrollar ambas redes hasta altos valores de conversión, debido a las restricciones estéricas impuestas por los enlaces covalentes que existen entre ellas. Para obtener grados altos de conversión en ambas polimerizaciones se requiere un ajuste adecuado en las formulaciones iniciales y en las condiciones de reacción. Sin embargo, esto no siempre es posible. Por ejemplo, el uso de una alta fracción de tetraetoxisilano en la formulación lleva a la formación de una red de sílice muy rígida que no permite que se produzca la polimerización orgánica. En algunos casos, el uso de una baja fracción de comonomero también puede llevar a una conversión incompleta de la red polimérica orgánica.

Los soles TMH son transparentes y ligeramente amarillos. El primer paso de la síntesis permitió obtener un sol precondensado a través de las reacciones de condensación inorgánica. En la segunda parte, es necesario alcanzar la máxima polimerización orgánica sin producir la gelificación del sol. La disminución de la concentración de grupos C=C es una medida directa del grado de polimerización orgánica. La Figura 5.4 muestra un conjunto de espectros de FTIR en la zona entre 1800 – 1600 cm^{-1} para el sol TMH-60 durante la segunda etapa de la síntesis. La intensidad de la banda C=C a 1639 cm^{-1} disminuye de forma continua con el tiempo. La banda del grupo C=O tiene tres componentes diferentes ^[3]: una banda a 1705 cm^{-1} asignada a los grupos C=O ligados por puente de hidrógeno a grupos OH del HEMA, de los grupos SiOH y del etanol, una banda a ~ 1720 cm^{-1} asignada a las vibraciones de tensión del grupo C=O conjugadas con las del grupo C=C, y una banda a 1732 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de tensión del grupo C=O no conjugadas con las del grupo C=C. La polimerización orgánica genera un desplazamiento de la banda del C=O hacia mayores números de onda. La comparación de los espectros a 1 y 160 minutos muestra esta tendencia; la banda C=C disminuye y cambia la relación de intensidades de las bandas C=O a 1705 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} .

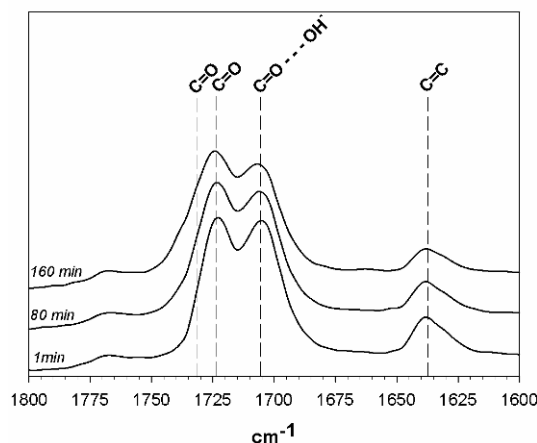


Figura 5.4. Evolución de los espectros de FTIR-ATR en la región entre $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ durante la segunda etapa de síntesis del sol TMH-60

La Figura 5.5 muestra la evolución de la viscosidad y el grado de polimerización del grupo C=C durante la segunda etapa de síntesis. El grado de polimerización, en términos de conversión de enlaces C=C, se determinó a partir del área de la banda del grupo C=C a $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ utilizando como referencia la suma de las áreas de las bandas del grupo C=O a $\sim 1705\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$.

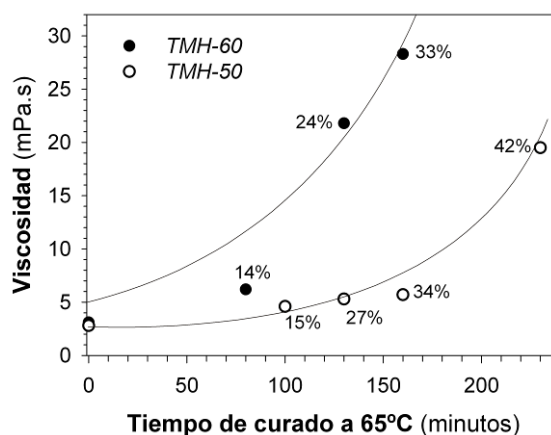


Figura 5.5. Viscosidad vs Tiempo de curado. La figura incluye la evolución del grado de la polimerización orgánica para diferentes tiempos de curado

La viscosidad del sol TMH-50 se mantiene en valores muy bajos, menores de 5 mPa.s hasta los 160 minutos y luego aumenta rápidamente. Por otro lado, la viscosidad del TMH-60 presenta una variación mayor desde el momento inicial. Aunque la evolución de la viscosidad es más lenta en el sol más diluido, el grado de polimerización orgánica en ambos soles es similar, evidenciando una policondensación inorgánica más activa en el sol más concentrado que provoca la gelificación a una conversión menor de los enlaces C=C. Así, el factor de dilución es un parámetro crítico para obtener altos grados de polimerización sin producir la gelificación del sol^[4].

La estabilidad de la solución precursora es un factor muy importante a nivel industrial, ya que permite optimizar el aprovechamiento de materias primas, y también a nivel de calidad de los recubrimientos finales y de características físico-químicas.

Teniendo en cuenta su mayor estabilidad, se utilizó el sol TMH-50 con el 27% y 34% de polimerización orgánica para obtener recubrimientos de una, dos y tres capas a una velocidad de extracción de $36 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. El espesor de los recubrimientos aumenta con la polimerización del sol y con el número de capas, obteniendo recubrimientos de hasta $4 \mu\text{m}$, Figura 5.6.

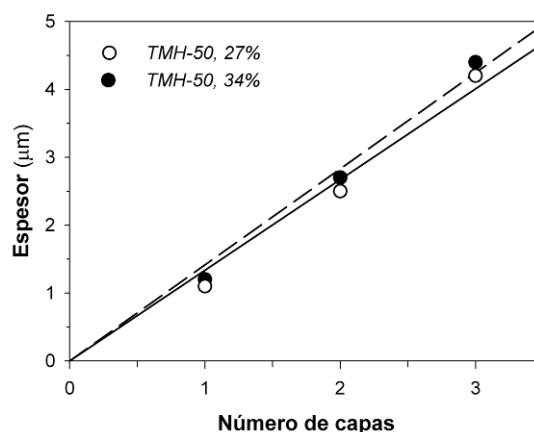


Figura 5.6. Espesor vs. número de capas de recubrimientos obtenidos del sol TMH-50 con 27% y 34% de polimerización inicial de C=C

El tratamiento térmico de curado de los recubrimientos a 120°C consolida su estructura y produce una polimerización orgánica adicional, que contribuye a la densificación del recubrimiento y, por tanto, debería mejorar su efecto barrera frente a la corrosión.

La Figura 5.7a muestra los espectros FTIR-ATR de los recubrimientos obtenidos a partir del sol TMH-50 con 27% de polimerización orgánica (este valor de avance de reacción puede considerarse como el valor de polimerización inicial en el recubrimiento) y el espectro posterior al tratamiento térmico.

La pérdida de alcohol durante el tratamiento produce una contracción del recubrimiento y en consecuencia la condensación de la estructura produce una reducción del camino óptico, observándose una fuerte disminución de la intensidad de las bandas. La deconvolución de las bandas (Figura 5.7b) en sus componentes a 1630 cm^{-1} , 1705 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} , permite realizar la cuantificación del grado de polimerización a través de la relación entre las áreas de las bandas C=C/C=O. Tras 1 hora a 120°C , el grado de polimerización obtenido es de aproximadamente 40%^[1].

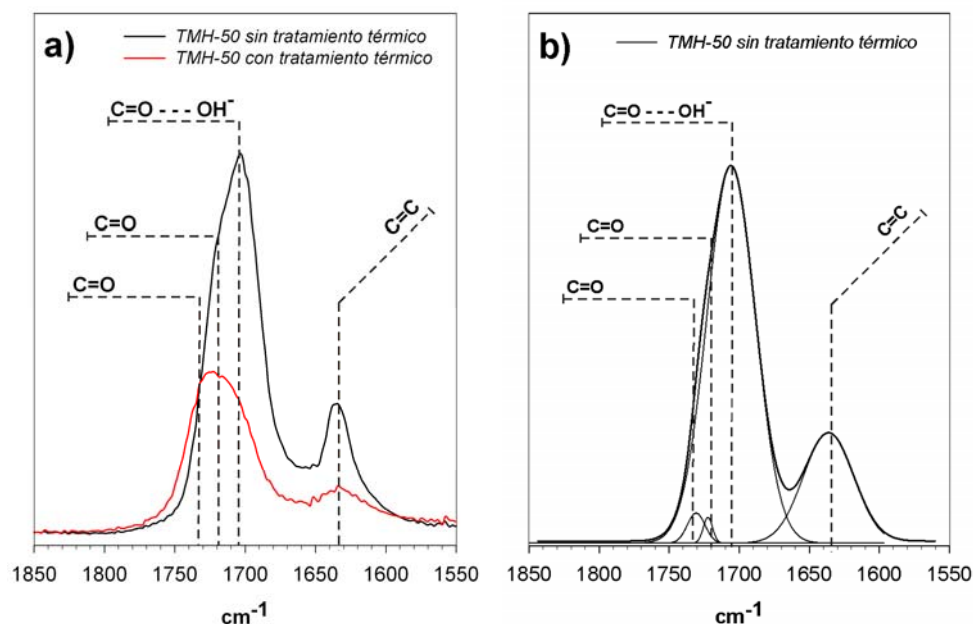


Figura 5.7. Espectros de FTIR-ATR de recubrimientos TMH-50 con 27% de conversión orgánica inicial: a) sin tratamiento térmico y después de 1 hora a 120 °C, b) Deconvolución del espectro correspondiente al recubrimiento sin tratamiento térmico

La Figura 5.8 muestra el grado de polimerización alcanzado en los recubrimientos (ordenadas) a partir de la polimerización inicial del sol (abscisas). Es interesante notar que si no hay polimerización inicial de los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ en el sol, la polimerización del recubrimiento no se activa durante el tratamiento térmico. Esto puede ser debido a una competencia entre las reacciones de polimerización orgánica e inorgánica, y a la rápida policondensación del componente inorgánico cuando el solvente se evapora después de la deposición del recubrimiento.

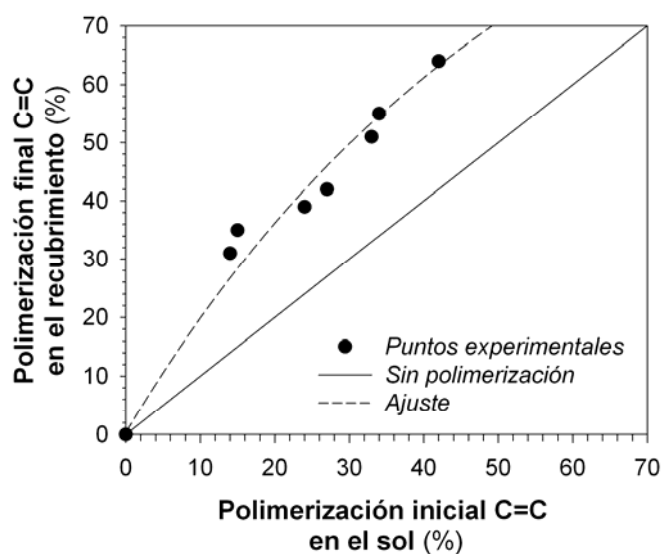


Figura 5.8. Polimerización adicional de los recubrimientos TMH-50 tras el tratamiento a 120°C

La conversión de los dobles enlaces durante el tratamiento térmico de los recubrimientos es importante para alcanzar estructuras más densas que puedan ofrecer una mejor barrera frente a la corrosión. Por otro lado, una estructura relativamente abierta facilitaría la difusión de los iones cerio hacia las áreas donde se produzca la corrosión. En consecuencia, es necesario un equilibrio entre ambas opciones para alcanzar una combinación de propiedades satisfactorias.

Una vez estudiadas las condiciones de síntesis del sol y sus características, se prepararon recubrimientos sobre AA2024 con una polimerización inicial del sol en torno al 25% para los sistemas TMH-50 y 1Ce-TMH-50. La adición de la sal de cerio al sol produjo un incremento de su viscosidad ($\sim 7,5$ mPa.s) y con ello del espesor de las capas, por lo que la velocidad de extracción en la deposición del recubrimiento 1Ce-TMH-50 se redujo para obtener capas homogéneas y libres de fisuras.

La preparación de recubrimientos multicapas (tres capas) con tratamientos térmicos intermedios permitió obtener recubrimientos libres de fisuras de hasta $4\mu\text{m}$. La obtención de recubrimientos gruesos usando un proceso de multicapas es interesante para alcanzar una mejor barrera frente a la acción agresiva del electrolito. La Figura 5.9 muestra una imagen MEB-EC de un recubrimiento de tres capas obtenido con el sol TMH-50. Se destaca la excelente adherencia del recubrimiento, su homogeneidad y la ausencia de intercaras entre capas, a pesar de que el corte transversal se obtuvo por cizalla. Los recubrimientos TMH-50 son transparentes e incoloros, mientras que la incorporación del cerio produce una coloración amarillenta atribuida a la oxidación parcial del Ce^{3+} a Ce^{4+} durante el tratamiento de sinterización^[5].

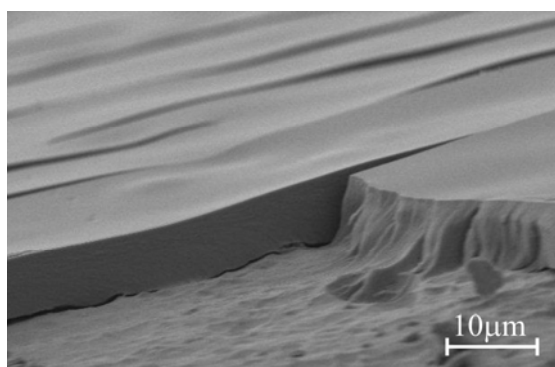


Figura 5.9. Micrografía MEB-EC de un sustrato de aluminio AA2024 recubierto con tres capas TMH-50 (~ 25 % de polimerización en el sol)

5.3.2 Caracterización electroquímica de los recubrimientos TMH

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos se estudio a partir de curvas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia compleja. La primera para determinar las propiedades barrera del recubrimiento y la segunda para establecer los mecanismos que tienen lugar durante la inmersión en el electrolito.

La Figura 5.10 muestra la curva potenciodinámica del sistema TMH-50 ($4,2\mu\text{m}$) a una hora y siete días de inmersión, en comparación con el sustrato desnudo en NaCl 0,5 M. Tras una hora de inmersión, la i_{corr} del sustrato recubierto es 2 órdenes de magnitud menor que la del aluminio sin

recubrir. La zona de pasivación es prácticamente indetectable debido a que la estructura abierta del recubrimiento *TMH* permite la penetración rápida del electrolito al sustrato metálico produciendo la corrosión prematura. A tiempos prolongados de inmersión, la capa se degrada sin dar ningún tipo de protección al sustrato metálico.

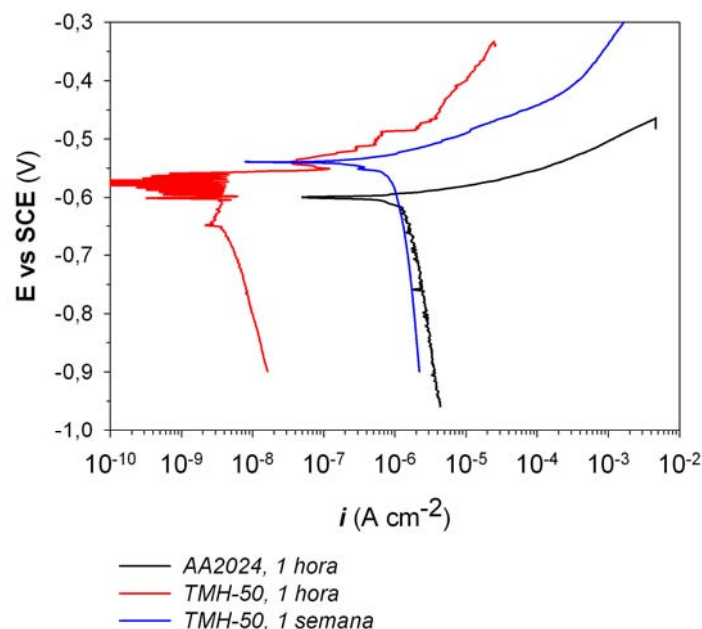


Figura 5.10. Curvas de polarización en NaCl 0,5 M del recubrimiento TMH-50 a diferentes tiempos de inmersión en comparación con el sustrato desnudo

La estructura química del recubrimiento *TMH* es altamente hidrofílica y tiene una porosidad remanente asociada a los grupos OH no puente del HEMA, a los grupos Si-OH que no han policondensado, y a los dobles enlaces sin polimerizar (Figura 5.3). Estas características permiten que el electrolito penetre fácilmente a través del recubrimiento que pierde sus propiedades barrera. La incorporación de inhibidores en el recubrimiento puede introducir un sistema de protección adicional.

La Figura 5.11 muestra la curva potenciodinámica en NaCl 0,5 M del sistema dopado con cerio, 1Ce-TMH-50 (espesor = 3,5 μm), a una hora y siete días de inmersión en comparación con el sustrato sin recubrir. Tras una hora de inmersión, la i_{corr} del sustrato recubierto es 2 órdenes de magnitud menor al del aluminio desnudo, y en este caso la presencia del recubrimiento genera una zona de pasivación de 400 mV. Esta considerable diferencia entre los recubrimientos TMH con y sin inhibidor, pone de manifiesto la participación del cerio en los procesos de inhibición y su disponibilidad de lixiviación durante las primeras horas de inmersión. Así, la estructura abierta *TMH* permite la movilidad del cerio a través del recubrimiento para participar en los procesos de inhibición. Sin embargo, a tiempos prolongados de inmersión, la propiedad barrera del recubrimiento se degrada y adquiere prácticamente el mismo comportamiento que el material desnudo, de forma análoga al recubrimiento sin inhibidor.

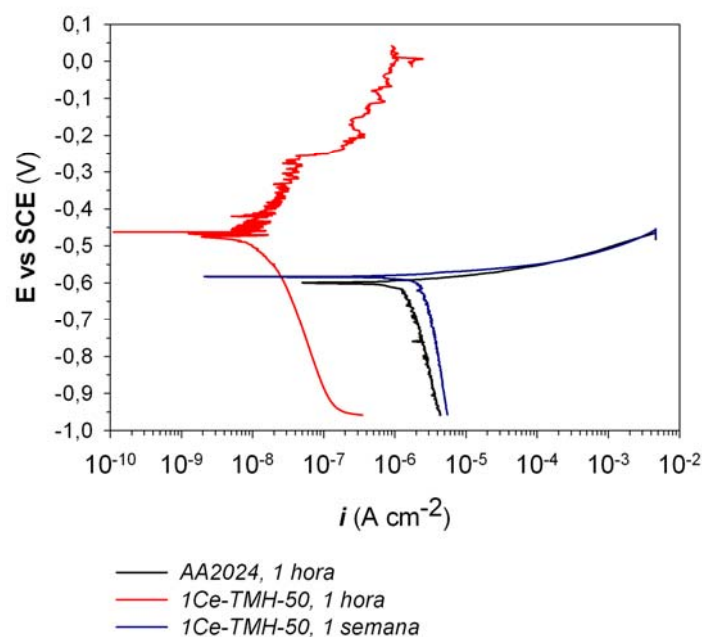


Figura 5.11. Curva de polarización en NaCl 0,5 M del recubrimiento 1Ce-TMH-50 a diferentes tiempos de inmersión en comparación con el sustrato desnudo

A pesar de que las propiedades barrera de estos recubrimientos son de corta duración, es evidente que la incorporación del cerio en la matriz híbrida incrementa sus propiedades protectoras. Con el fin de clarificar los mecanismos de protección frente a la corrosión del recubrimiento 1Ce-TMH-50, se estudió su respuesta de impedancia en función del tiempo de exposición al electrolito NaCl 0,05 M. Se utilizó un electrolito más diluido para ralentizar los procesos de corrosión y estudiar en detalle las cinéticas de los mismos.

La espectroscopia de impedancia compleja es una técnica ampliamente usada para estudiar las propiedades de recubrimientos frente a la corrosión. El valor de la impedancia a bajas frecuencias (0,01Hz) es un parámetro sencillo que puede servir para comparar la eficiencia de la protección frente a la corrosión de los diferentes sistemas; así, a mayor valor de impedancia, mejor protección. En la Tabla 5.1 se presentan los resultados del módulo de impedancia a 0,01Hz de los recubrimientos TMH-50 y 1Ce-TMH-50 en comparación con el sustrato sin recubrir a 1 hora de inmersión en el electrolito. La diferencia del valor de la impedancia del aluminio recubierto con respecto al sustrato desnudo, mayor de un orden de magnitud, es consecuencia del efecto barrera que proporciona el recubrimiento.

Tabla 5.1. Módulo de la impedancia del AA2024 desnudo y recubierto con TMH-50 y 1Ce-TMH-50 a 0,01 Hz y 1 hora de inmersión en NaCl 0.05M

Sistema	Espesor [μm]	Zmod a 0,01Hz [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
AA2024 desnudo	--	$6 \cdot 10^4$
AA2024-TMH-50	4,2	$4 \cdot 10^6$
AA2024-1Ce-TMH-50	3,5	$1 \cdot 10^6$

Los espectros de impedancia del recubrimiento 1Ce-TMH-50 en función del tiempo, en comparación con el sustrato sin recubrir, se muestran en la Figura 5.12.

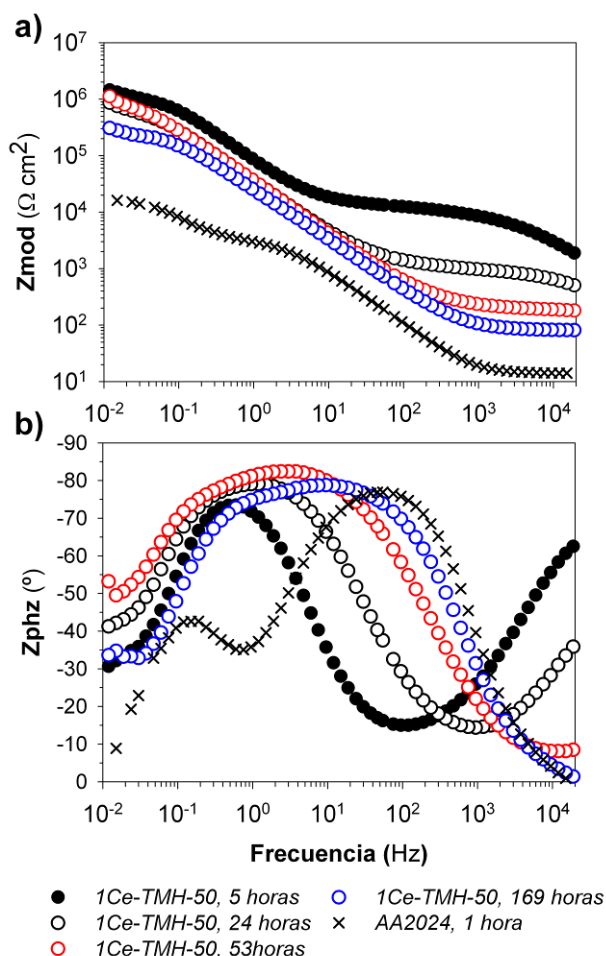


Figura 5.12. Diagramas de Bode, a) Módulo de la impedancia y b) Ángulo de fase del recubrimiento 1Ce-TMH-50 en función del tiempo de inmersión en 0,05M de NaCl. El espectro del sustrato AA2024 sin recubrir se muestra como referencia.

El ángulo de fase, Figura 5.12b, de la aleación desnuda presenta dos constantes de tiempo alrededor 30 y 0,015 Hz, asignadas a la capa de óxido de aluminio natural formada en la superficie del AA2024 y a la transferencia de carga electrónica del proceso de corrosión, respectivamente [6]. La incorporación del recubrimiento sol-gel origina una nueva constante de tiempo a frecuencias mayores, alrededor de 10^4 Hz. La estructura altamente hidrofílica del TMH, como se mencionó previamente, permite la penetración rápida del electrolito hacia el interior del recubrimiento. Así, es posible observar una ligera contribución a bajas frecuencias en los diagramas de Bode del recubrimiento 1Ce-TMH-50 desde el inicio de la inmersión, relacionada con los procesos de corrosión.

La disminución de los valores de impedancia y del ángulo de fase a altas frecuencias en función del tiempo de inmersión del recubrimiento 1Ce-TMH-50, se corresponde con la penetración de las especies electrolíticas, generando la pérdida de las propiedades barrera de la capa. Sin embargo, el valor de la impedancia a 0,01 Hz se mantiene en el mismo orden de magnitud al pasar de 24 a 53

horas de inmersión, lo cual se asocia a un efecto de auto-curado que proporcionan los iones cerio, capaces de lixiviarse desde el recubrimiento y pasivar los puntos de corrosión del sustrato metálico a través de mecanismos de precipitación en sitios catódicos, descritos en detalle en el Capítulo 4.

Por otro lado, los espectros de impedancia del recubrimiento a bajas frecuencias, entre 10^{-1} y 10^{-2} Hz, muestran la contribución incipiente de la constante de tiempo asociada a los procesos de corrosión, pero en este caso, a diferencia del sustrato desnudo, el valor del ángulo de fase no llega a cero. Este comportamiento puede asociarse con la modificación en la superficie del sustrato metálico durante el tiempo de inmersión, a través de la pasivación de las áreas donde se esté produciendo la corrosión, evitando que se produzca el desarrollo de la misma y de ahí que la constante de tiempo solo llegue a definirse a tiempos largos de inmersión, 169 horas. Esta modificación en la superficie del sustrato metálico implica que los procesos de difusión de las especies electroquímicas controlan la cinética del proceso. Por otro lado, el máximo de la constante de tiempo a frecuencias intermedias, asociada a la capa de alúmina, se desplaza a frecuencias más altas, indicando que la precipitación de los compuestos del cerio durante la inmersión produce también modificaciones en la capa de alúmina.

La Figura 5.13 muestra el aspecto del área de la aleación AA2024 recubierta y expuesta al electrolito, después de 169 horas de inmersión. Los precipitados amarillos son una señal adicional del papel protector que proporcionan los iones cerio, sin presencia significativa de corrosión del sustrato metálico. Contrastando esta observación con los resultados de impedancia, es posible afirmar que a pesar de que el módulo de la impedancia experimente una reducción de su valor en frecuencias altas ($2 \cdot 10^4$ Hz) y bajas (0,01 Hz) – después de 169 horas (Figura 5.12) – el sustrato no muestra una corrosión importante, debido a la protección proveniente de los compuestos de cerio. Esta caída de impedancia corresponde a la pérdida de las propiedades barrera del recubrimiento, y de ahí, la pérdida de la constante de tiempo a mayores frecuencias (Figura 5.12).

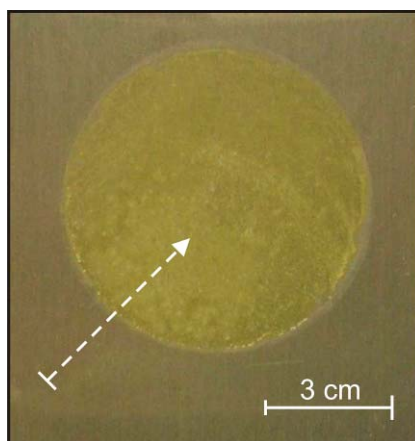


Figura 5.13. Fotografía del recubrimiento 1Ce-TMH-50 después del ensayo de impedancia (169 horas de inmersión). La flecha indica una zona con acumulación de precipitados amarillos.

La interpretación de los espectros de impedancia se realizó usando un ajuste numérico a circuitos equivalentes empleado en la bibliografía^[4, 7]. En la simulación, se usó un elemento de fase constante (CPE) en lugar de un capacitor ideal debido a las desviaciones del comportamiento ideal. Los circuitos equivalentes utilizados para ajustar los espectros se ilustran en la Figura 5.14.

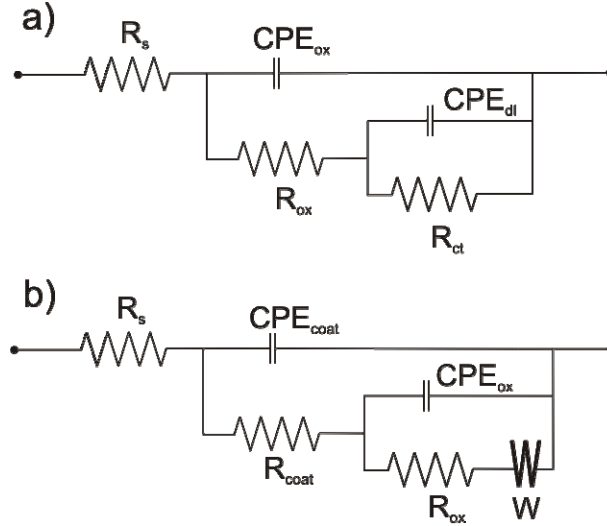


Figura 5.14. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de las curvas de impedancia: a) AA2024 desnudo y b) recubrimiento 1Ce-TMH-50 en función del tiempo de inmersión para 5, 24 y 53 horas. El circuito a) también se usó para ajustar la respuesta del recubrimiento 1Ce-TMH-50 tras 169 horas de inmersión

R_s es la resistencia del electrolito, R_{coat} es la resistencia asociada a los poros del recubrimiento, CPE_{coat} es la capacitancia no ideal del recubrimiento, R_{ox} y CPE_{ox} corresponden a la resistencia y a la capacitancia asociadas con la capa de alúmina natural, R_{ct} es la resistencia que describe la corrosión del substrato metálico y CPE_{dl} la capacitancia no ideal de la transferencia de carga de la doble capa electroquímica formada en la intercara metal/electrolito. W es un elemento de *seudo*-impedancia (Warburg) incluido para simular los procesos de difusión. La impedancia de Warburg (Z_w) se define como^[8]:

$$Z_w = \frac{R_{DO}}{(jT\omega)^p} \tanh(jT\omega)^p \quad (5.1)$$

donde R_{DO} (W-R) y T (W-T) están asociados a la difusión en fase sólida y al valor medio de los coeficientes de difusión de las distintas especies en el electrolito, respectivamente.

La Figura 5.12a muestra un ligero cambio en la pendiente del módulo de la impedancia en el rango de frecuencia entre 10^{-1} y 10^{-2} Hz, reflejado en el comportamiento del ángulo de fase (Figura 5.12b). El cambio de pendiente en el ángulo de fase está definido por P (W-P). Este comportamiento sugiere la presencia de poros en la parte exterior del recubrimiento y efectos de difusión internos.

Varios autores han demostrado que la simple combinación de resistencias o capacitancias en el circuito no son suficientes para simular la respuesta de procesos difusivos, en donde lo ideal es usar el elemento de Warburg^[8a, 8d, 9].

Así, el circuito equivalente contempla la contribución del recubrimiento, de la capa de alúmina, y de los fenómenos de difusión. A tiempos prolongados de inmersión en el electrolito, 169 horas, la capa ya no ofrece protección y no se toma en cuenta para realizar el ajuste, y solo se incluye la contribución de la capa de alúmina y de los procesos de corrosión, al igual que para el sustrato desnudo (Figura 5.14a).

La Tabla 5.2 muestra el ajuste de los datos para los modelos presentados en la Figura 5.14. La reducción de R_{coat} y el aumento de CPE_{coat} se asocian con la entrada de agua en el recubrimiento a través de los poros y defectos produciendo el cambio en la respuesta del sistema de protección. La capacitancia del recubrimiento (CPE_{coat}) se puede definir como^[8b]:

$$CPE_{coat} = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{t} \quad (5.2)$$

donde A es el área expuesta, ϵ es la constante dieléctrica del recubrimiento, ϵ_0 es la permitividad en el vacío (8,85 F/cm), y t es el espesor. Como ϵ es generalmente pequeño respecto al agua ($\epsilon_{agua} = 80$ F/cm), la penetración del agua produce un aumento de la capacitancia.

Las capas poliméricas y en particular las pinturas experimentan un proceso de absorción de agua cuando se sumergen en un electrolito debido a su porosidad residual^[10]. En nuestro caso, esta situación otorga al inhibidor un medio de difusión. Como se analizó en el Capítulo 4, el cerio precipita mayoritariamente en las zonas catódicas cuando se inicia el proceso de corrosión del sustrato metálico y aumenta el pH en estas zonas. Desde este punto de vista, cabe esperar que la precipitación del cerio influya en la respuesta – en términos de impedancia –, de la capa de alúmina y/o de la intercara entre alúmina y sustrato metálico. Los valores de W-R y W-T para el sistema aumentan ligeramente de 24 a 53 horas de inmersión. Esto puede estar relacionado con el aumento de los procesos de difusión a través de los poros, incluyendo la difusión del cerio desde el recubrimiento para auto-reparar las zonas donde esté ocurriendo la corrosión. Adicionalmente, los valores de R_{ox} y CPE_{ox} se mantienen prácticamente constantes durante todo el ensayo, en torno a 10^6 y 10^{-6} , respectivamente. Este comportamiento puede asociarse a la disminución de las áreas expuestas a la corrosión y al efecto inhibidor del cerio.

Tabla 5.2. Parámetros del ajuste de los espectros de impedancia del sustrato AA2024 desnudo y protegido por el recubrimiento 1Ce-TMH-50 a diferentes tiempos de inmersión

Tiempo (h)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{coat} ($F \text{ cm}^{-2}$)	n_{coat}	R_{coat} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{ox} ($F \text{ cm}^{-2}$)	n_{ox}	R_{ox} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dl} ($F \text{ cm}^{-2}$)	n_{dl}	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	W-R ($\Omega \text{ cm}^2$)	W-T	W-P
AA2024 sin recubrimiento, 2	43,77 $\pm 0,19$				$7,11 \cdot 10^{-5}$ $\pm 7,85 \cdot 10^{-8}$	0,94 $\pm 1,71 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^4$ $\pm 1,28 \cdot 10^2$	$6,16 \cdot 10^{-5}$ $\pm 6,80 \cdot 10^{-7}$	0,87 $\pm 1,40 \cdot 10^{-2}$	$4,81 \cdot 10^4$ $\pm 2,52 \cdot 10^3$			
1Ce-TMH-50, 5	81,2	$6,77 \cdot 10^{-8}$ $\pm 8,17 \cdot 10^{-9}$	0,77 $\pm 1,07 \cdot 10^{-2}$	$1,27 \cdot 10^4$ $\pm 3,27 \cdot 10^2$	$2,14 \cdot 10^{-5}$ $\pm 7,09 \cdot 10^{-8}$	0,91 $\pm 1,02 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^5$ $\pm 1,06 \cdot 10^5$				$1,37 \cdot 10^5$ $\pm 3,95 \cdot 10^5$	57,4 $\pm 9,54$	0,77 $\pm 1,18 \cdot 10^{-2}$
1Ce-TMH-50, 24	81,2	$4,43 \cdot 10^{-7}$ $\pm 7,18 \cdot 10^{-8}$	0,71 $\pm 1,02 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^3$ $\pm 2,41 \cdot 10^1$	$4,85 \cdot 10^{-6}$ $\pm 1,58 \cdot 10^{-7}$	0,91 $\pm 6,01 \cdot 10^{-3}$	$9,92 \cdot 10^5$ $\pm 6,10 \cdot 10^4$				$1,08 \cdot 10^6$ $\pm 2,42 \cdot 10^5$	60,95 $\pm 11,3$	0,72 $\pm 5,74 \cdot 10^{-3}$
1Ce-TMH-50, 53	81,2	$7,94 \cdot 10^{-7}$ $\pm 1,76 \cdot 10^{-7}$	0,69 $\pm 3,02 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^2$ $\pm 5,07$	$4,73 \cdot 10^{-6}$ $\pm 3,21 \cdot 10^{-7}$	0,92 $\pm 1,01 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^6$ $\pm 2,18 \cdot 10^5$				$3,08 \cdot 10^6$ $\pm 1,44 \cdot 10^5$	83,54 $\pm 7,71$	0,84 $\pm 6,77 \cdot 10^{-2}$
1Ce-TMH-50, 169	82,18 $\pm 0,437$				$7,58 \cdot 10^{-6}$ $\pm 3,57 \cdot 10^{-8}$	0,89 $\pm 0,95 \cdot 10^{-3}$	$2,79 \cdot 10^5$ $\pm 1,81 \cdot 10^3$	$8,47 \cdot 10^{-5}$ $\pm 1,48 \cdot 10^{-6}$	0,99 $\pm 1 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^5$ $\pm 3,08 \cdot 10^4$			

El valor de CPE_{ox} para el sustrato desnudo es del mismo orden de magnitud que los del sistema a diferentes tiempos, mientras que el valor de R_{ox} es aproximadamente dos órdenes de magnitud menor. Esta diferencia puede justificarse teniendo en cuenta la normalización de los espectros, ya que el área utilizada es el área total (equivalente al área del electrodo de trabajo, en este caso 15 cm^2) que se encuentra en contacto con el electrolito, pero que en ningún caso corresponde a las áreas donde el electrolito ha entrado en contacto con el sustrato metálico. Esta área es mucho menor que la considerada, de hecho la observación al MEB después del ensayo de impedancia a 169 horas de exposición en el electrolito muestra claramente la presencia del recubrimiento (Figura 5.15a). Del mismo modo, las diferencias del valor de R_{ct} para el sustrato desnudo y el recubrimiento 1Ce-TMH-50 después de 169 horas muestran una diferencia de un orden de magnitud, debido nuevamente a la normalización. Sin embargo, los datos permiten clarificar los mecanismos que se desarrollan en un sistema protector, estudiando cómo cambian los elementos del circuito equivalente en función del tiempo de inmersión, lo cual se complementa con el análisis de la superficie por MEB-EDX después de la exposición al electrolito para completar esta información.

La micrografía de la Figura 5.15a corresponde al recubrimiento 1Ce-TMH-50 después del ensayo de impedancia a 169 horas de inmersión en el electrolito (en el área señalada por la fecha mostrada en la fotografía de la Figura 5.13). Se muestra una zona donde se han generado fisuras en el recubrimiento y la presencia de un precipitado. Los análisis EDX de zonas lisas (puntos 1 y 2) y de los precipitados (punto 3) revelan una concentración de cerio mucho mayor en dichos precipitados (Figura 5.15b y 5.15c). Desde el punto de vista de protección activa, estos resultados confirman la difusión y precipitación de compuestos de cerio en sitios donde el electrolito entra en contacto con la superficie del metal y se activa la corrosión.

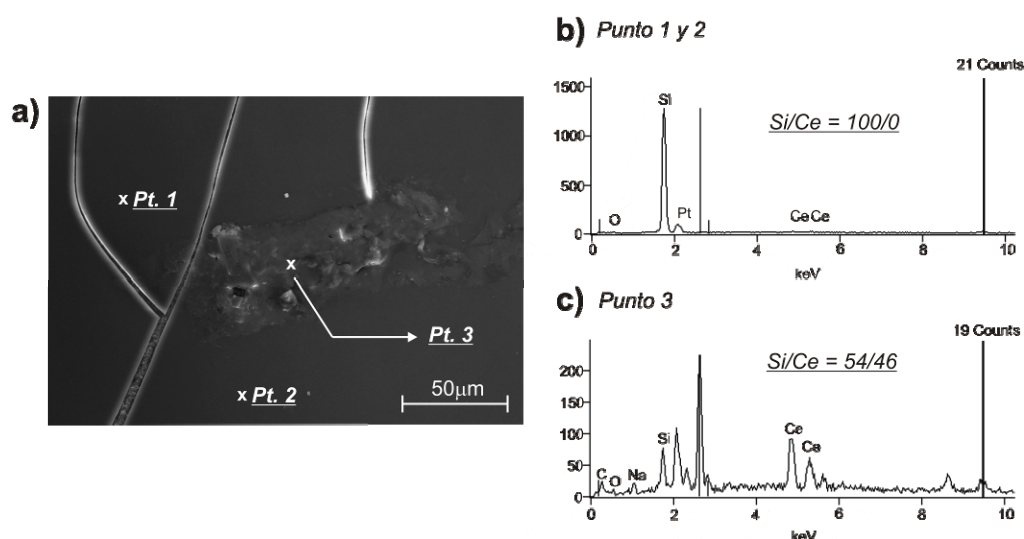


Figura 5.15. a) Micrografía MEB del recubrimiento 1Ce-TMH-50 después del ensayo de impedancia tras 169 horas de inmersión, b) y c) Análisis EDX en diferentes puntos de la micrografía a)

La Figura 5.16 ilustra esquemáticamente la respuesta electroquímica del recubrimiento 1Ce-TMH-50 como ejemplo del mecanismo de inhibición de cerio dentro de la matriz híbrida.

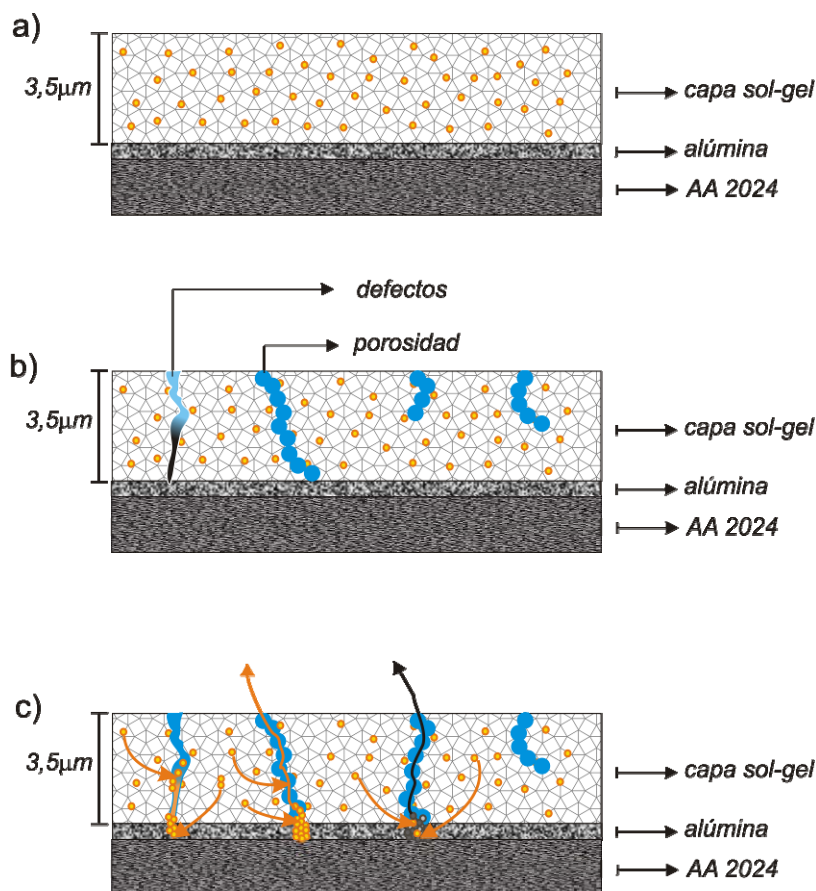
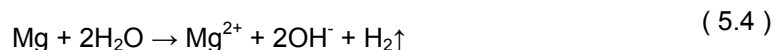
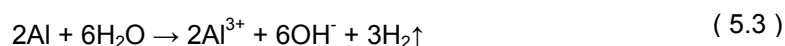


Figura 5.16. Mecanismo de inhibición por iones de cerio en una capa sol-gel sobre AA2024. a) antes de la inmersión, b) durante la inmersión, penetración del electrolito a través de defectos o poros y c) difusión y precipitación del cerio (flechas naranjas) y de los productos de corrosión (flecha negra).

En el esquema se muestra la condición inicial del sistema de protección, en un modelo de dos capas, la primera correspondiente a la capa natural de óxido de aluminio y la segunda al recubrimiento híbrido dopado con nitrato de cerio, Figura 5.16a. Este mismo modelo ha sido usado por otros autores para explicar la respuesta electroquímica de diferentes tipos de recubrimientos para la protección a la corrosión del AA2024^[6, 7b, 7d, 11].

El cerio se representa con círculos amarillos distribuidos a lo largo del recubrimiento en la matriz híbrida. Durante el proceso de inmersión, el electrolito penetra a través de poros o defectos, Figura 5.16b, produciendo el deterioro del sistema de protección.

Una vez que el electrolito ha atravesado el recubrimiento híbrido, los iones cloruro Cl^- pueden atravesar y romper la capa de óxido de aluminio natural, especialmente en los sitios donde la capa es más delgada, y que corresponden a los intermetálicos de la fase S (Al_2CuMg), con menor contenido de aluminio^[12]. El agua reacciona con el magnesio y el aluminio según las siguientes reacciones:



Los productos que se generan simultáneamente en las reacciones de oxidación y reducción del proceso corrosivo (Capítulo 1, *Apartado 1.1.3: Procesos de corrosión*), pueden lixiviarse a la solución o, según las condiciones locales de pH y potencial, favorecer su precipitación, Figura 5.16c. Por otro lado, estas mismas condiciones pueden favorecer la precipitación de los compuestos de cerio, ilustrado con las fechas amarillas en la Figura 5.16c.

La precipitación de hidróxidos/óxidos de cerio, como se discutió en el Capítulo 4, se debe al incremento de pH local durante el proceso de corrosión de la aleación. La Figura 5.17 muestra el diagrama de Pourbaix del cerio, que indica los límites de la precipitación de hidróxidos/óxidos de cerio para valores superiores a pH 8. Durante el proceso de corrosión, la variación tanto del pH como del potencial, pueden dar lugar a diferentes tipos de reacciones, como la oxidación parcial de iones Ce^{3+} a Ce^{4+} , y la posterior precipitación de CeO_2 a través de especies intermedias $\text{Ce}(\text{OH})^{2+}$ [4-5, 13]. Esto explicaría el color amarillo – característico del CeO_2 y compuestos de Ce^{4+} – de los precipitados después de la inmersión en el electrolito (Figura 5.13) [5].

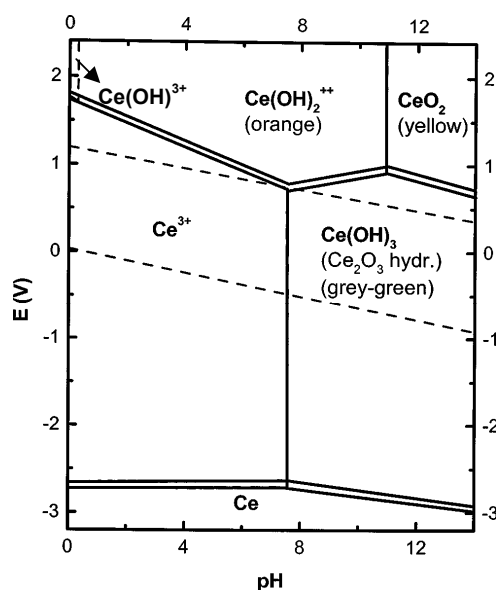


Figura 5.17. Diagrama Pourbaix para el cerio [14] [5].

Aunque se ha confirmado el efecto inhibitor del cerio en estos recubrimientos, la cinética de degradación de los mismos es demasiado rápida y resultan insuficientes para una protección a largo plazo. De hecho, las propiedades barrera se pierden a tiempos relativamente cortos de inmersión. Por tanto, será necesario aumentar la densidad de los recubrimientos para ofrecer un mejor efecto barrera frente a la difusión de los iones del electrolito, y evitar la rápida lixiviación del cerio, aumentando así la vida en servicio del sustrato metálico.

5.4. CONCLUSIONES PARCIALES

Se han preparado recubrimientos sol-gel híbridos orgánico/inorgánico con un alto contenido orgánico y polimerización controlada, a partir de tetraetoxisilano (TEOS), [3-metacriloxipropil]-trimetoxisilano (MPS) y 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA). Los recubrimientos se han dopado con iones cerio para proveer protección activa a través de procesos de auto-curado que involucran la precipitación de hidróxido/óxidos de cerio. El control de los procesos de polimerización permite la preparación de recubrimientos multicapas con espesores superiores a 4 micras.

Los resultados obtenidos muestran protección activa frente a la corrosión del AA2024 a través de un proceso de auto-reparación (self-healing), confirmado por la presencia de precipitados ricos en cerio sobre los defectos ocasionados en el recubrimiento.

Sin embargo, la misma estructura hidrofílica y con porosidad elevada que permite la difusión de iones cerio, también permite la rápida entrada del electrolito y, en consecuencia, la degradación prematura del sistema de protección. Los resultados de impedancia compleja muestran indicios de corrosión desde los primeros estadios de la inmersión.

La optimización de este tipo de recubrimientos pasaría por aumentar la densidad de las capas para mejorar su comportamiento barrera. Es posible que el porcentaje de entrecruzamiento logrado en la síntesis sea insuficiente y que la estructura de los recubrimientos sea demasiado abierta.

REFERENCIAS

- [1] S. A. Pellice, R. J. J. Williams, I. Sobrados, J. Sanz, Y. Castro, M. Aparicio and A. Durán, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 3318-3325.
- [2] a) C. D. L. Delattre, F. Babonneau, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, *2*, 185 ; b) S. Ege, *Química Orgánica*, Lexiton, USA, **2000**, p.
- [3] P. Innocenzi, G. Brusatin, S. Licoccia, M. L. Di Vona, F. Babonneau and B. Alonso, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 4790-4797.
- [4] N. C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, A. Durán, S. Ceré and M. Aparicio, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, *52*, 31-40.
- [5] P. Y. S.A. Hayes , T.J. O'Keefe, M.J. O'Keefe, J.O. Stoffer, *Journal of electrochemical society* **2002**, *149*, C623-C630.
- [6] M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira, *Surface and Coatings Technology* **2006**, *200*, 3084-3094.
- [7] a) D. Raps, T. Hack, J. Wehr, M. L. Zheludkevich, A. C. Bastos, M. G. S. Ferreira and O. Nuyken, *Corrosion Science* **2009**, *51*, 1012-1021; b) M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Möhwald and M. G. S. Ferreira, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 402-411; c) S. V. Lamaka, D. G. Shchukin, D. V. Andreeva, M. L. Zheludkevich, H. Möhwald and M. G. S. Ferreira, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3137-3147; d) S. K. Poznyak, M. L. Zheludkevich, D. Raps, F. Gammel, K. A. Yasakau and M. G. S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings* **2008**, *62*, 226-235.
- [8] a) J. T. Zhang, J. M. Hu, J. Q. Zhang and C. N. Cao, *Progress in Organic Coatings* **2004**, *49*, 293-301; b) F. F. Gamry Instruments in *Physical Electrochemistry and Equivalent Circuit Elements*, Vol. USA, **2003**; c) J. Bisquert and A. Compte, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *499*, 112-120; d) S. Skale, V. Doleček and M. Slemnik, *Corrosion Science* **2007**, *49*, 1045-1055; e) J. T. Zhang, J. M. Hu, J. Q. Zhang and C. N. Cao, *Progress in Organic Coatings* **2004**, *51*, 145-151.
- [9] S. Skale, V. Doleček and M. Slemnik, *Progress in Organic Coatings* **2008**, *62*, 387-392.
- [10] a) G. W. Walter, *Corrosion Science* **1986**, *26*, 681-703; b) J. M. Hu, J. Q. Zhang and C. N. Cao, *Progress in Organic Coatings* **2003**, *46*, 273-279.
- [11] a) S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, R. Serra, S. K. Poznyak and M. G. S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings* **2007**, *58*, 127-135; b) N. Pirhady Tavandashti, S. Sanjabi and T. Shahrabi, *Progress in Organic Coatings* **2009**, *65*, 182-186.
- [12] I. T. E. Fonseca, N. Lima, J. A. Rodrigues, M. I. S. Pereira, J. C. S. Salvador and M. G. S. Ferreira, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 353.
- [13] a) S. V. Lamaka, O. V. Karavai, A. C. Bastos, M. L. Zheludkevich and M. G. S. Ferreira, *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 259-262; b) W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich and M. F. Montemor, *Surface and Coatings Technology* **2006**, *200*, 4240-4250; c) M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, K. A. Yasakau, I. M. M. Salvado and M. G. S. Ferreira, *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 208-217; d) M. A. A. A. Conde, A. de Frutos, J. de Damborenea, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 7760-7768; e) A. Pepe, M. Aparicio, S. Ceré and A. Durán, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *348*, 162-171; f) A. J. Aldykiewicz Jr, A. J. Davenport and H. S. Isaacs, *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, *143*, 147-154.
- [14] M. Pourbaix, *Corrosion Science* **1974**, *14*, 25-82.

**CAPÍTULO 6. RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS
DEL SISTEMA TEOS – MPS – Np SiO₂ (TM-S)
PARA LA PROTECCIÓN DE ALEACIONES DE
ALUMINIO AA2024**

6. RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS DEL SISTEMA TEOS – MPS – NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 (TM-S) PARA LA PROTECCIÓN DE ALEACIONES DE ALUMINIO AA2024

6.1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de estructura *TMH* (Capítulo 5) presentan escasas propiedades barrera debido al carácter hidrofílico y a la estructura abierta del material, que facilita la penetración del electrolito acuoso en el recubrimiento. El sistema de protección es más eficaz cuando se agrega nitrato de cerio, que actúa como inhibidor. De hecho, los recubrimientos *TMH* dopados con cerio, 1Ce-*TMH*-50, muestran la capacidad de lixiviación del cerio desde el recubrimiento hacia los defectos donde el sustrato está expuesto a la corrosión, otorgando una protección activa.

En este Capítulo se estudia la incorporación de nanopartículas de sílice a los soles precursores, empleando una suspensión comercial de SiO_2 coloidal (*Levasil 200S*, *Bayer*, *pH 9*), con el objetivo de aumentar la densidad y, por tanto, mejorar las propiedades barrera de los recubrimientos. Además, se ha eliminado el monómero HEMA, con el propósito de disminuir el carácter hidrofílico de la estructura y evitar los grupos OH no puente. En este caso, no se empleó iniciador de la polimerización orgánica para estudiar de forma aislada la influencia de la adición de las nanopartículas de sílice y de la eliminación del HEMA. En la Figura 6.1 se muestra una representación esquemática del papel de las nanopartículas de sílice en las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores TEOS y MPS.

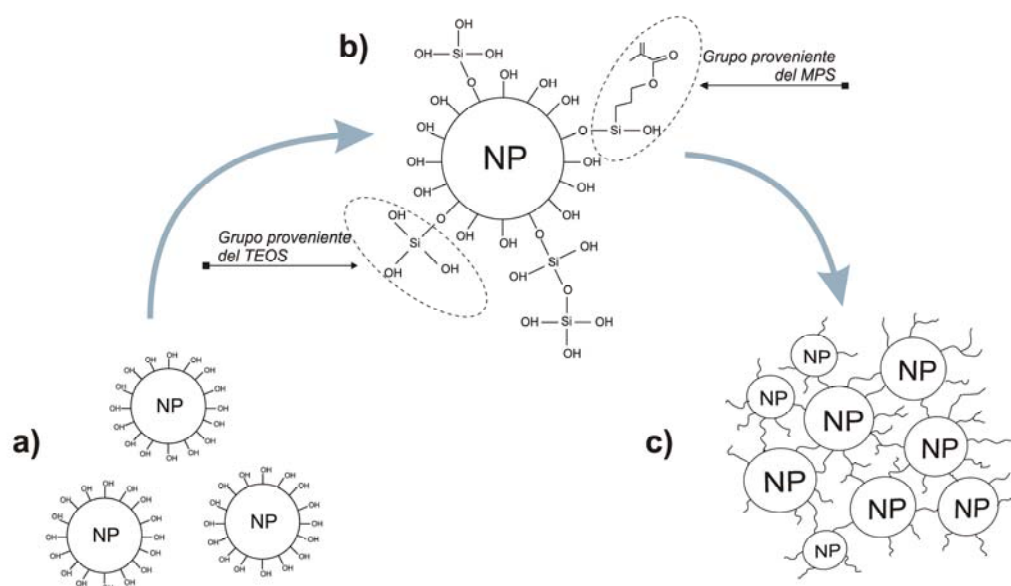


Figura 6.1. Representación esquemática del proceso de síntesis con nanopartículas de sílice (NP), TEOS y MPS a) Nanopartículas de sílice b) Condensación con TEOS y MPS y, c) Estructura final

Las nanopartículas de sílice son ricas en grupos OH superficiales que favorecerán el entrecruzamiento con la red inorgánica, Figura 6.1a. La estructura final está basada en un esqueleto inorgánico de Si-O-Si, ligado a grupos metacrilato, provenientes del MPS, que otorgaran flexibilidad y

ductilidad al recubrimiento, Figura 6.1b. Por otro lado, la presencia de este único grupo metacrilato generará una porosidad menor que la de los recubrimientos TMH y, en consecuencia, una mejor barrera frente al electrolito. A partir de esta estructura, los grupos Si-O-Si ligados a los OH superficiales de las nanopartículas son puntos de crecimiento de red y conexión a otras nanopartículas. El control de las condiciones de síntesis permite evitar la aglomeración o coalescencia de las nanopartículas para obtener estructuras más densas, aumentando así las propiedades barrera y la resistencia mecánica de los recubrimientos, Figura 6.1c. Otro objetivo es aumentar el espesor de los recubrimientos para mejorar las propiedades barrera.

En este Capítulo se describe el proceso de síntesis con la incorporación de nanopartículas de sílice y la posterior adición del nitrato de cerio. A continuación, se presentan los resultados de la evaluación electroquímica de los recubrimientos obtenidos a través de EIC en función del tiempo de inmersión en NaCl 0,5 M y el análisis MEB-EDX de la superficie después de la inmersión. El objetivo es determinar el efecto de la adición de las nanopartículas de SiO₂ sobre la protección que ofrece el recubrimiento.

6.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.2.1. Síntesis de soles

La relación molar TEOS/MPS se mantuvo en 65/35, y la solución acuosa de sílice coloidal se agregó en una relación molar (TEOS + MPS)/SiO₂ coloidal de 65/35. La solución acuosa de sílice coloidal está al 40% en peso (Levasil 200S, Bayer) con un diámetro de partícula de 5 nm. El agua de hidrólisis es aportada por la suspensión de sílice coloidal, y la reacción se cataliza agregando ácido nítrico concentrado a razón de 0,6 mL de HNO₃ por cada 100 mL de solución sobre la mezcla en agitación. Al agregarse el ácido, la hidrólisis se produce muy rápidamente, con un brusco calentamiento y la solución se vuelve blanca y opaca. Al cabo de pocos segundos en agitación, la solución se homogeniza, se vuelve transparente y debe refrigerarse inmediatamente en un baño con hielo.

La aportación de etanol absoluto permite alcanzar la concentración final de sílice (250 gL⁻¹), considerando tanto la proveniente de la suspensión coloidal como la aportada por los alcóxidos. El sol TM-S fue dopado con nitrato de cerio (III) al final de la síntesis manteniendo una relación molar Ce/Si de 5/95 (TM-S-5Ce) y 10/90 (TM-S-10Ce).

La Figura 6.2 resume esquemáticamente el procedimiento de preparación de la solución híbrida.

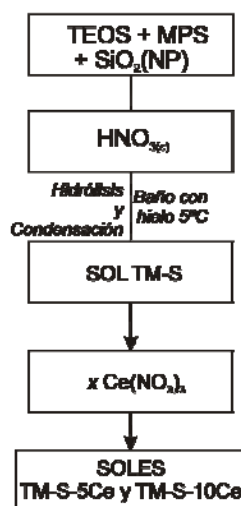


Figura 6.2. Esquema del proceso de síntesis de los soles

6.2.2. Preparación de los recubrimientos

Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos AA2024 (5 x 7 cm²) y portaobjetos de vidrio sodo-cálcico (2,5 x 7 cm²). Los sustratos de aluminio AA2024 se sometieron previamente al procedimiento de limpieza por decapado, descrito en el Capítulo 4 y los portaobjetos de vidrio se limpiaron usando un detergente y posteriormente se trataron en ultrasonidos durante 30 minutos en una solución de etanol al 75% para favorecer la adherencia del recubrimiento.

Se obtuvieron recubrimientos de distintos espesores utilizando el método de inmersión-extracción con velocidades entre 12 y 30 cm.min⁻¹, secados a temperatura ambiente durante 30 minutos y se densificaron durante 90 minutos a 120 °C en aire con una velocidad de calentamiento de 10 °C.min⁻¹.

6.2.3. Caracterización de los soles y recubrimientos

6.2.3.1. Estabilidad reológica de los soles

La evolución de la viscosidad de los soles se midió utilizando un reómetro rotacional (Haake, RS50) provisto de un dispositivo de doble cono. En cada ensayo se utilizó un volumen de muestra de 5 mL y la temperatura de ensayo se fijó en 25 °C. La velocidad de cizalla se aumentó de 0 a 1000 s⁻¹ en 5 min., se mantuvo a esta velocidad máxima durante 1 minuto y luego se disminuyó a 0 s⁻¹ en 5 min. Se estudió la estabilidad de los soles en función del tiempo a una temperatura de 5 °C.

6.2.3.2. Espesor de los recubrimientos

Los espesores se midieron mediante perfilometría (Talystep Profilometer, Taylor Hobson) sobre una raya practicada en el recubrimiento sobre sustrato de vidrio después del tratamiento térmico.

6.2.3.3 Estudio microscópico de los recubrimientos

La homogeneidad y adherencia de los recubrimientos se analizó a partir de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (MEB-EC) usando un equipo HITACHI S-4700. Se estudiaron también los recubrimientos sobre AA2024 después de la caracterización electroquímica. El análisis químico elemental de las capas se realizó usando espectroscopía EDX (Energy Dispersive X-ray, NORAN system six) conectado al MEB-EC.

6.2.3.4 Caracterización Electroquímica

El análisis del comportamiento de los recubrimientos frente a la corrosión se hizo a través de EIC en una solución acuosa de 0,5 M de NaCl. Las medidas electroquímicas se desarrollaron en una celda convencional de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de calomelanos y como contra-electrodo un hilo de platino. El área del electrodo de trabajo examinada fue en este caso de 3,14 cm². Las medidas de impedancia compleja (EIC) se analizaron en función del tiempo, en un rango de frecuencias de $3 \cdot 10^5$ Hz a 10^{-2} Hz y con una señal de corriente alterna de 5 mV. Los ensayos se realizaron con un impedancímetro Gamry FAS2 y su posterior análisis empleando el programa Gamry Echem Analyst para ajustar a circuitos equivalentes.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Caracterización física y estructural de los soles y recubrimientos

La solución TM-S es transparente e incolora con un leve efecto Tyndall. A pesar de la alta concentración de nanopartículas no se observó la presencia de aglomeraciones o precipitados, confirmando la dispersión adecuada de las partículas. La incorporación del nitrato de cerio a la solución produjo una coloración amarilla. La Figura 6.3 muestra la estabilidad reológica de los soles en función del tiempo.

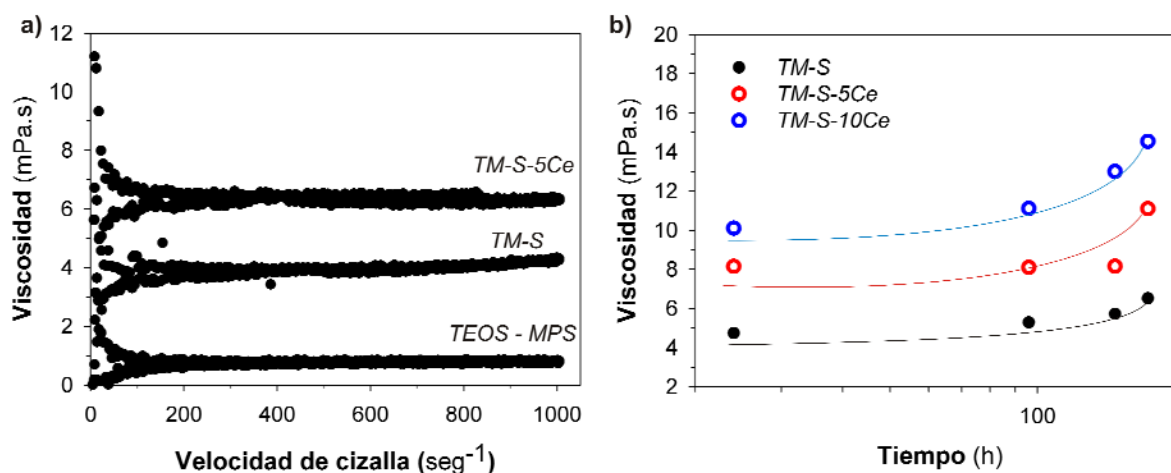


Figura 6.3. a) Viscosidad inicial de los soles TM-S y TM-S-5Ce en función de la velocidad de cizalla. La mezcla inicial de TEOS y MPS se usa como referencia. b) Evolución de la viscosidad en función del tiempo de envejecimiento a 5°C

La Figura 6.3a muestra las curvas de viscosidad obtenidas en condiciones de cizalla para los soles TM-S y la solución dopada con el 5% de nitrato de cerio, TM-S-5Ce, al finalizar el proceso de síntesis. El comportamiento de la mezcla inicial de TEOS y MPS se muestra como referencia. Los soles presentan un comportamiento Newtoniano, que no se pierde con el aumento de la viscosidad. La incorporación de las nanopartículas de sílice a la mezcla de precursores, TEOS y MPS, produce un incremento significativo en la viscosidad, pasando de valores de $\sim 0,8$ mPa.s a ~ 4 mPa.s. Este comportamiento se debe a la presencia de las nanopartículas y a los procesos de hidrólisis y condensación de las mismas con los precursores, como se ilustra en la Figura 6.1.

Cuando se añade el cerio (TM-S-5Ce), la viscosidad vuelve a aumentar de ~ 4 mPa.s a $\sim 6,5$ mPa.s. Este comportamiento se asocia al efecto catalizador de los iones de cerio, como consecuencia de su elevada carga electrónica, o a la condensación adicional debida a la posible coordinación del cerio con la red inorgánica, formando enlaces débiles del tipo $Ce---O-Si$. De hecho, la solución TM-S-10Ce, con mayor concentración de cerio, presenta una mayor viscosidad en comparación a la solución TM-S-5Ce, Figura 6.3b.

El estudio de la viscosidad en función del tiempo de envejecimiento, Figura 6.3b, muestra que los soles permanecen estables durante más de 100 horas a $5^{\circ}C$. Después de este tiempo, la viscosidad empieza a aumentar lentamente al evolucionar las reacciones de condensación. El aumento de la viscosidad inducido por la incorporación de cerio se ve reflejado en el espesor de los recubrimientos obtenidos, con monocapas de hasta $7 \mu m$ libres de fisuras.

La Figura 6.4 muestra los espesores obtenidos a partir de soles con 24 horas de envejecimiento en función de las velocidades de extracción.

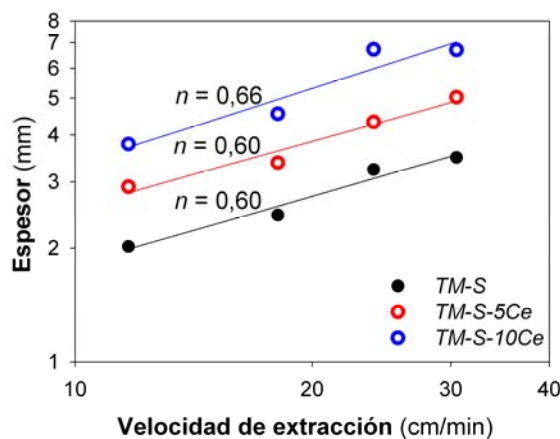


Figura 6.4. Espesor vs. Velocidad de extracción de recubrimientos preparados sobre sustratos de vidrio para los diferentes soles

El espesor del recubrimiento (e_s) está relacionado con la velocidad de extracción según la siguiente expresión ^[1]:

$$e_s = J \left(\frac{\rho - \rho_d}{\rho_s - \rho_d} \right) \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^n \quad (6.1)$$

donde ρ , ρ_d y ρ_s son la densidad del sol, del disolvente y de la capa sinterizada respectivamente, g es la aceleración de la gravedad, η es la viscosidad dinámica, v la velocidad de extracción y J es una constante adimensional de flujo definida por:

$$J = \frac{j}{v \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^n} \quad (6.2)$$

donde j es el flujo del líquido por unidad de longitud. La representación del $\log(e_s)$ frente a $\log(v)$ para recubrimientos inorgánicos obtenidos por sol-gel proporciona una línea recta cuya pendiente (n) es igual a 0,5 ^[2]. Sin embargo, el valor de esta pendiente fue de 0,60 para los recubrimientos TM-S y TM-S-5Ce, y de 0,66 para el recubrimiento dopado con mayor cantidad de cerio, TM-S-10Ce. Esta desviación puede atribuirse a la presencia del componente orgánico en la estructura del MPS, que afecta la contracción y densificación del material.

6.3.2 Caracterización electroquímica de los recubrimientos TM-S

Para realizar la caracterización electroquímica sobre AA2024 se depositaron monocapas con espesor de 4 μm . La velocidad de extracción se ajustó para obtener dicho espesor en cada caso, con igualando al recubrimiento (tri-capa) 1Ce-TMH-50 del Capítulo 5 (apartado 5.3.2). La Figura 6.5 muestra los espectros de impedancia, módulo y ángulo de fase, en función del tiempo de inmersión en el electrolito (NaCl 0,5 M). El espectro de impedancia del sustrato AA2024 desnudo se muestra como referencia. La impedancia del recubrimiento TM-S es casi dos órdenes de magnitud mayor que la del sustrato AA2024 (Figura 6.5a). El módulo de impedancia a 0,01 Hz está en torno a $10^6 \Omega\text{cm}^2$, del mismo orden que el observado en el sistema TMH (Tabla 5.1, Capítulo 5). Por otro lado, se observan que a frecuencias intermedias, $\sim 10^1$ Hz, el módulo de la impedancia del recubrimiento TM-S (Figura 6.5a) presenta un valor en torno a $10^5 \Omega\text{cm}^2$, un orden de magnitud mayor que el obtenido para el recubrimiento 1Ce-TMH-50 (Figura 5.10a, Capítulo 5), indicando una mejora de las propiedades barrera de este recubrimiento.

Cabe destacar que los ensayos de impedancia para estos recubrimientos se han realizado en un electrolito 10 veces más concentrado. Si bien no es posible hacer una comparación directa con los recubrimientos de estructura TMH del Capítulo 5, sí es posible tomarlos como referencia para clarificar la influencia de las nanopartículas de sílice en el comportamiento de estas capas frente a la corrosión.

El módulo de impedancia (Figura 6.5a) del recubrimiento TM-S disminuye muy lentamente durante el tiempo de inmersión, conservando sus propiedades de protección hasta 240 horas. En el gráfico del ángulo de fase, Figura 6.5b, se pueden distinguir tres constantes de tiempos: alrededor de

0,02 Hz y $1 \cdot 10^5$ Hz asociadas al proceso de corrosión y el recubrimiento sol-gel, respectivamente, y una tercera constante de tiempo a frecuencias intermedias asociada a la capa de alúmina. A pesar de que las nanopartículas de sílice mejoran las propiedades barrera del recubrimiento, la existencia de actividad corrosiva a tiempos cortos de inmersión evidencian la porosidad existente en la estructura del material, generadas en parte por la falta de polimerización del doble enlace C=C presente en la estructura del MPS.

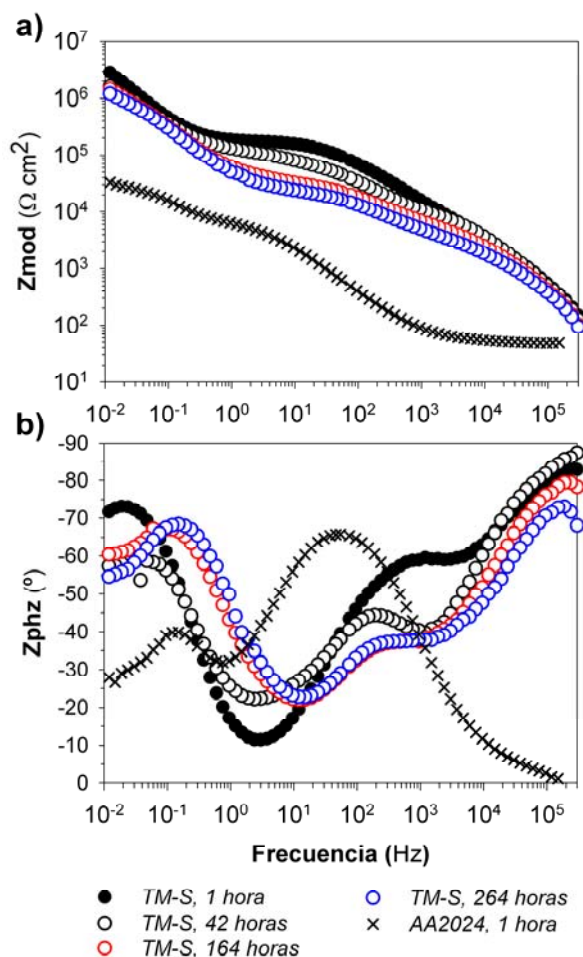


Figura 6.5. Diagramas de Bode, a) Módulo de la impedancia y b) Ángulo de fase, en función del tiempo de inmersión en 0,5 M de NaCl del recubrimiento TM-S. El espectro del sustrato AA2024 desnudo se muestra como referencia

La Figura 6.6a ilustra esquemáticamente la sección transversal del sistema. Las Figuras 6.6b y 6.6c muestran los circuitos equivalentes que se ajustan a la situación descrita en el recubrimiento TM-S durante el proceso de exposición al electrolito^[3]. En el esquema se puede ver cómo el electrolito atraviesa primero el recubrimiento y después la capa de alúmina a través de la porosidad, entrando en contacto con el sustrato metálico y produciendo las reacciones de corrosión (circuito equivalente de la Figura 6.6b). A tiempos prolongados de exposición pueden darse procesos controlados por difusión como consecuencia de la acumulación de productos de corrosión (circuito equivalente de la

Figura 6.6c). El circuito de la Figura 6.6d permite modelar un proceso de corrosión generalizado y para modelar la exposición del sustrato desnudo.

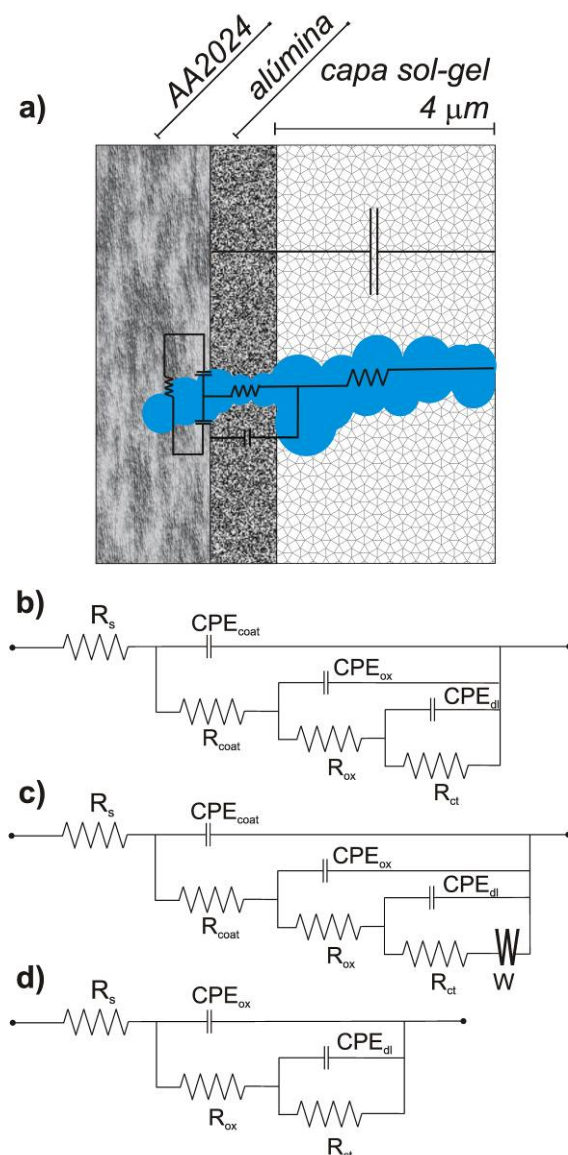


Figura 6.6. a) Esquema de la sección transversal del recubrimiento TM-S. Circuitos Equivalentes usados para el ajuste de los resultados de impedancia de los recubrimientos TM-S y TM-S-5Ce durante el proceso de corrosión: b) TM-S después de 1 y 42 horas de inmersión, c) TM-S después de 164 y 240 horas de inmersión y TM-S-5Ce después de 1, 41 y 114 horas de inmersión, y d) TM-S-5Ce después de 219 horas de inmersión

De forma análoga al análisis del recubrimiento 1Ce-TMH-50 (Apartado 5.3.2, Capítulo 5), R_s es la resistencia del electrolito, R_{coat} es la resistencia asociada a los poros del recubrimientos sol-gel, CPE_{coat} es la capacitancia no ideal del recubrimiento sol-gel, R_{ox} y CPE_{ox} corresponden a la resistencia y la capacitancia no ideal asociadas con la capa de alúmina natural, R_{ct} es la resistencia que describe la corrosión del sustrato metálico y CPE_{dl} la capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica formada en la intercara metal/electrolito. W es un Warburg o elemento de pseudo-impedancia incluido para modelos en donde ocurren procesos de difusión.

La Figura 6.7a muestra el área después del ensayo de impedancia. La imagen no presenta señales significativas de corrosión y permanece prácticamente intacta con alguna picadura aislada (flechas en la fotografía). Estos recubrimientos proveen una buena barrera, aunque una vez producida una picadura la corrosión no puede frenarse debido a la ausencia de inhibidores. Por otro lado, el análisis de la superficie del recubrimiento por MEB, Figura 6.7b y 6.7c, muestra un recubrimiento homogéneo sobre el sustrato de aluminio, observándose en algunas zonas la presencia de fisuras, especialmente en aquellas donde los intermetálicos se han desprendido durante el proceso de limpieza, aumentando la rugosidad del metal.

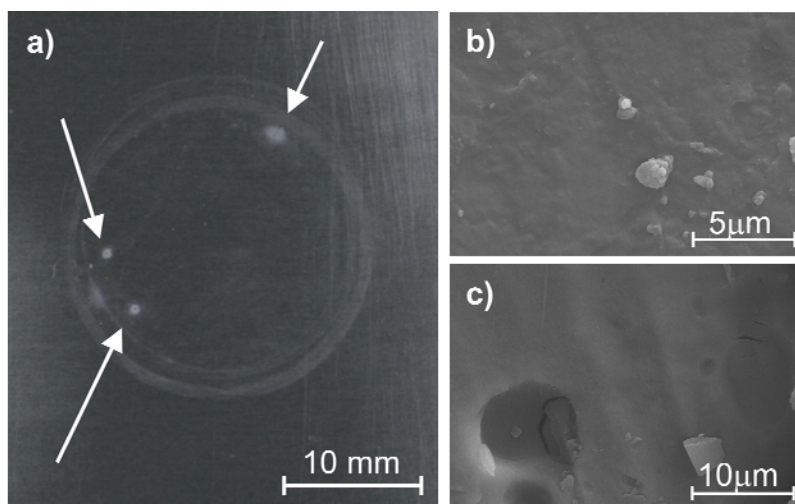


Figura 6.7. a) Fotografía MOR del recubrimiento TM-S después del ensayo de impedancia tras 240 horas de inmersión. Las flechas indican algunas picaduras. b) y c) Micrografías MEB del área expuesta al electrolito en a)

Como se ha mencionado previamente, la presencia de las tres constantes de tiempo implica que hay zonas del sustrato que están directamente expuestas al ataque del electrolito y, por tanto, se está produciendo corrosión, sin que eso implique una corrosión generalizada (Figura 6.7a).

La Figura 6.8 muestra la variación de los valores de resistencias y capacitancias en función del tiempo de inmersión, obtenidos del análisis de los espectros de impedancia del recubrimiento TM-S utilizando los circuitos equivalentes de la Figura 6.6. La figura incluye los errores del ajuste numérico, con un error medio menor del 10%. Las resistencias del recubrimiento TM-S y la capa intermedia muestran una lenta reducción con el tiempo hasta finalizar el ensayo (Figura 6.8a), consecuencia de la porosidad y defectos del recubrimiento. A pesar de esto, la R_{ct} mantiene valores altos a lo largo de todo el tiempo de inmersión, confirmando la mejora de las propiedades barrera de los recubrimientos en comparación con el sistema TMH.

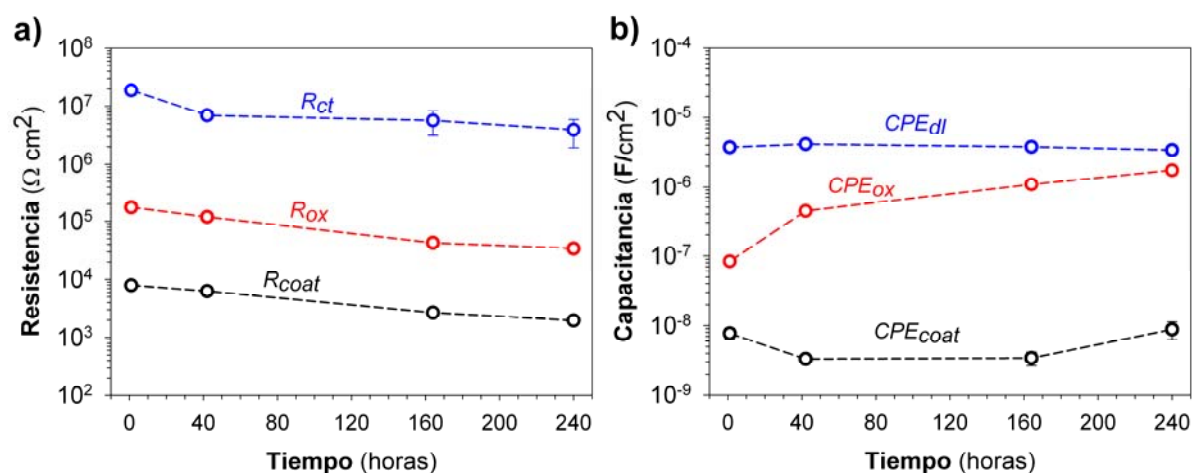


Figura 6.8. Evolución de las resistencias y capacitancias en función del tiempo de inmersión en 0,5 M NaCl, obtenidos a partir del ajuste de los espectros de impedancia del recubrimiento TM-S (Figura 6.5) con los circuitos equivalentes mostrados en la Figura 6.6: a) Resistencias y b) Capacitancias

Los valores de capacitancia (Figura 6.8b) muestran cambios durante la inmersión. La CPE_{coat} se mantiene prácticamente constante, mientras que la CPE_{ox} aumenta un orden de magnitud a lo largo del proceso de inmersión como consecuencia del deterioro de la capa de alúmina.

La Figura 6.9 muestra los diagramas de Bode, módulo de la impedancia y ángulo de fase, del recubrimiento TM-S-5Ce y del sustrato AA2024 desnudo en función del tiempo de inmersión en 0,5 M de NaCl. La porosidad adicional, generada por la incorporación de los iones cerio en los recubrimientos TM-S-5Ce, origina una disminución de la impedancia total, comportamiento similar al observado en los recubrimientos TMH-5Ce (Capítulo 5). Este efecto es más pronunciado cuanto mayor es el contenido de cerio. Así, la impedancia a 0,01 Hz a tiempos cortos de inmersión del recubrimiento TM-S-5Ce (Figura 6.9a) es un orden de magnitud menor que la del recubrimiento TM-S (Figura 6.5a), mientras que para el recubrimiento TM-S-10Ce (Figura 6.14a) es dos órdenes de magnitud menor.

La comparación a 1 hora de inmersión del recubrimiento TM-S-5Ce y del AA2024, Figura 6.9a, muestra que a 0,01 Hz los dos presentan prácticamente la misma impedancia. Sin embargo, la presencia del recubrimiento es evidente a mayores frecuencias, $>10^1$ Hz, donde se observa una diferencia en el módulo de impedancia de 2 órdenes de magnitud. Por otro lado, la evolución de los espectros de impedancia, módulo y ángulo de fase, en función del tiempo de inmersión, revelan un comportamiento diferente del TM-S. A tiempos cortos, el ángulo de fase (Figura 6.9b) muestra tres constantes de tiempo bien definidas, a altas ($\sim 10^5$ Hz), medias ($\sim 10^0$ Hz) y bajas ($<10^{-2}$ Hz) frecuencias, confirmando procesos de corrosión del sustrato metálico. La constante de tiempo a altas frecuencias, asociada al recubrimiento, muestra una disminución del módulo de impedancia y ángulo de fase con el tiempo de inmersión, indicando la degradación de la capa por la penetración del electrolito.

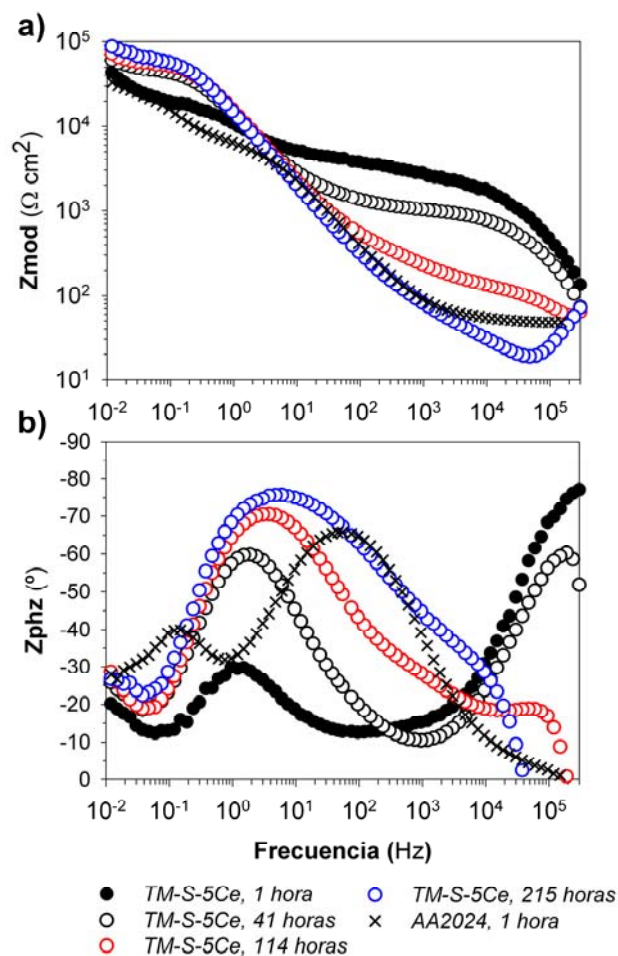


Figura 6.9. Diagramas de Bode, a) Módulo de la impedancia y b) Ángulo de fase, en función del tiempo de inmersión en 0,5M de NaCl del recubrimiento TM-S-5Ce. El espectro del sustrato AA2024 desnudo se muestra como referencia

Mientras que el efecto barrera del recubrimiento se va perdiendo con el tiempo de inmersión, el módulo de impedancia a 0,01 Hz aumenta. Paralelamente, el ángulo de fase de la constante de tiempo a frecuencias intermedias, asociada a la capa de alúmina, muestra un significativo aumento de su valor, de 30° para 1 hora a 80° después de 215 horas de inmersión, es decir, adquiere un comportamiento más capacitivo ^[4]. Este comportamiento puede relacionarse con la precipitación de compuestos de cerio en las zonas activas del sustrato metálico, que reducen los procesos de corrosión. Para estudiar el papel de los productos de corrosión en este comportamiento, se analizó la evolución de la impedancia del sustrato desnudo con el tiempo de inmersión.

La Figura 6.10 muestra los diagramas de Bode, módulo de la impedancia y ángulo de fase, del AA2024 desnudo en función del tiempo de inmersión en 0,5 M de NaCl. Los espectros muestran en todos los casos dos constantes de tiempo, una a frecuencias $\sim 10^1$ Hz, asociada al óxido de aluminio y otra a $\sim 10^{-1}$ Hz, relacionada con procesos de transferencia de carga electrónica.

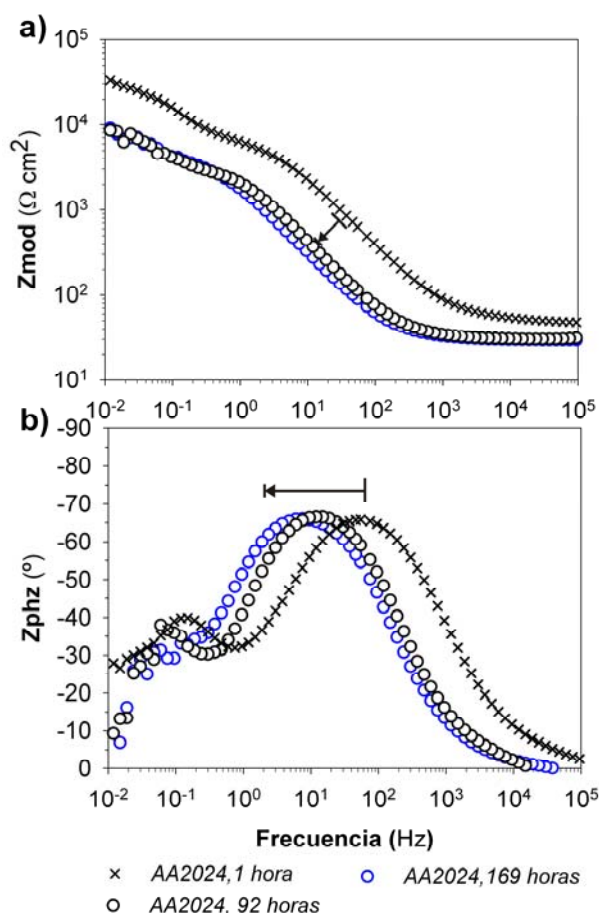


Figura 6.10. Diagramas de Bode, a) Módulo de la impedancia y b) Ángulo de fase, del sustrato AA2024 desnudo en función del tiempo de inmersión en 0,5 M de NaCl. La flecha indica el desplazamiento de la constante de tiempo asociada a la alúmina

La impedancia total disminuye con el tiempo de exposición debido al proceso de corrosión. Paralelamente, el valor del ángulo de fase asociado con la capa de alúmina se desplaza a menores frecuencias, como se indica con flechas en el módulo de la impedancia y el ángulo de fase. Estos resultados evidencian que los productos de corrosión que se forman en la superficie a tiempos de exposición prolongados no tienen un efecto protector significativo en la aleación.

En el caso del recubrimiento TM-S-5Ce, el cambio observado en la constante de tiempo a frecuencias medias puede por tanto atribuirse a la precipitación de compuestos de cerio, en los puntos donde se inicia la corrosión, que ralentiza la evolución de la misma y protege la aleación. De forma adicional, la constante de tiempo a bajas frecuencias del recubrimiento TM-S-5Ce (Figura 6.9), relacionada con los procesos de transferencia de carga electrónica, no presenta cambios significativos con el tiempo de inmersión.

La Figura 6.11 muestra la evolución en función del tiempo de los valores de resistencias y capacitancias del recubrimiento TM-S-5Ce, obtenidos a partir de los circuitos equivalentes de la Figura 6.6. Para 215 horas de inmersión, no se consideró la constante asociada al recubrimiento sol-gel, ya que prácticamente ha desaparecido.

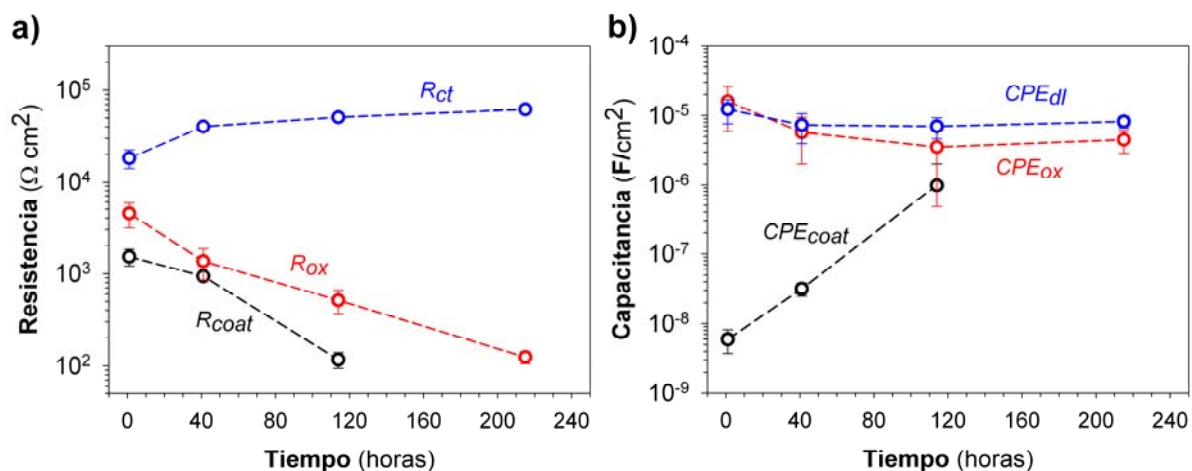


Figura 6.11. Evolución de resistencias y capacitancias en función del tiempo de inmersión en NaCl 0,5 M, obtenidas del ajuste de los espectros de impedancia del recubrimiento TM-S-5Ce (Figura 6.9) con los circuitos equivalentes de la Figura 6.6. a) Resistencias y b) Capacitancias

La disminución de R_{coat} y el aumento de CPE_{coat} en función del tiempo ponen de manifiesto la pérdida de las propiedades barrera del recubrimiento TM-S-5Ce. R_{ox} también disminuye con el tiempo, pero CPE_{ox} se mantiene constante, un indicio de que las propiedades capacitivas de la intercara alúmina/AA2024 se están modificando debido a la presencia del cerio. Adicionalmente, el aumento de R_{ct} (Figura 6.11a) de $1,8 \cdot 10^4$ a $6,2 \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ después de 1 y 215 horas de inmersión en el electrolito, confirma el efecto de autocurado generado por los compuestos de cerio, reduciendo el área afectada por la corrosión.

La Figura 6.12 muestra la fotografía del recubrimiento TM-S-5Ce tras el ensayo de impedancia. La fotografía no revela señales significativas de corrosión y muestra la presencia de precipitados amarillos distribuidos homogéneamente sobre toda la superficie, confirmando la participación del cerio en los procesos de protección^[3g, 5] y la homogeneidad de la distribución de estos compuestos en el recubrimiento.

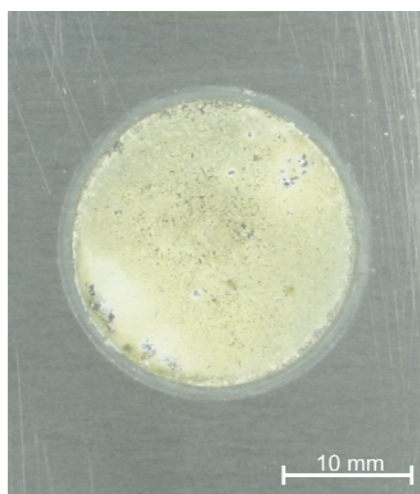


Figura 6.12. Fotografía MOR del recubrimiento TM-S-5Ce tras 215 horas de inmersión en NaCl 0,5 M

El análisis MEB-EC de la capa TM-S-5Ce después 215 horas de inmersión, Figura 6.13, muestra un recubrimiento granulado y poco homogéneo.

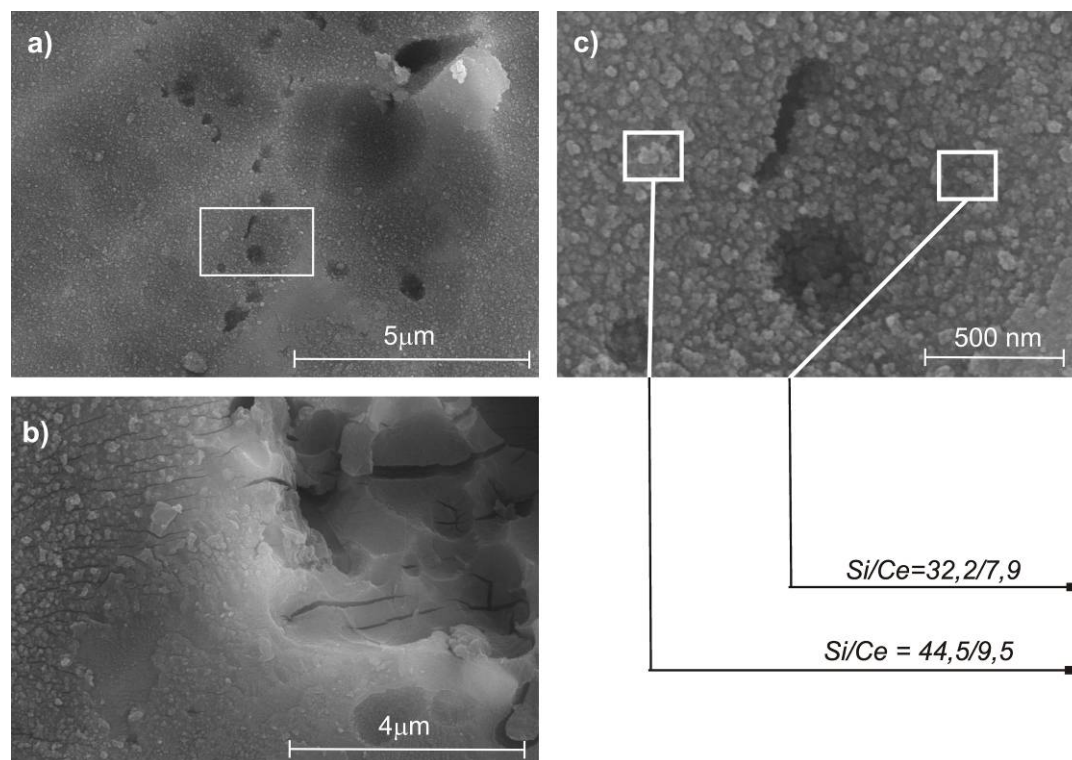


Figura 6.13. Micrografías MEB-EC del recubrimiento TM-S-5Ce después del ensayo de impedancia (215 horas). a) y b) corresponden a diferentes zonas de la superficie y c) es una ampliación de a) en la zona marcada con el cuadrado, con resultados de EDX

Las Figuras 6.13a y 6.13b muestran dos zonas representativas, donde se aprecia la porosidad residual y fisuras en los huecos dejados por los intermetálicos en la limpieza previa. La Figura 6.13c es una ampliación de la Figura 6.13a, donde se aprecia que la zona granulada tiene un tamaño de partícula en torno a 50 nm. El análisis EDX de las áreas con mayor concentración de partículas mostró un aumento del contenido de cerio respecto a su composición nominal.

La Figura 6.14 muestra los diagramas de Bode, módulo de la impedancia y ángulo de fase, del recubrimiento TM-S-10Ce en función del tiempo de inmersión en 0,5 M de NaCl. A altas frecuencias no hay ningún tipo de contribución del recubrimiento, confirmando la alta porosidad del mismo y una rápida penetración del electrolito hacia el sustrato.

El aumento en el módulo de la impedancia a 0,01 Hz con el tiempo de inmersión, Figura 6.14a, está directamente relacionado con la lixiviación del cerio y su precipitación en las zonas donde se inicia la corrosión. Sin embargo, la cinética de corrosión es tan rápida que la capacidad de inhibición del cerio es insuficiente.

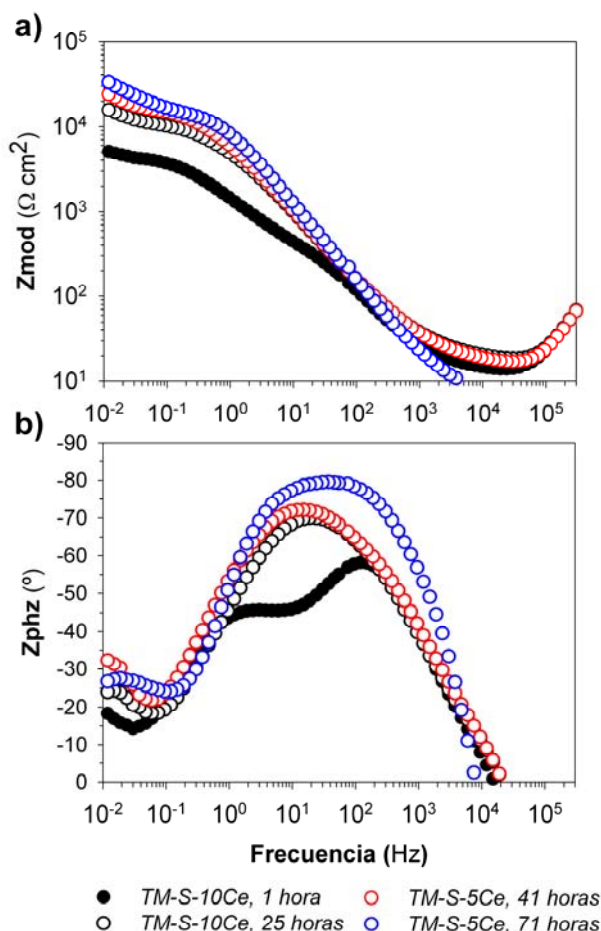


Figura 6.14. Diagramas de Bode, a) Módulo de la impedancia y b) Ángulo de fase del recubrimiento TM-S-10Ce en función del tiempo de inmersión en 0,5 M del NaCl

La fotografía (Figura 6.15) del recubrimiento TM-S-10Ce tras 71 horas de inmersión, muestra precipitados amarillos provenientes de los compuestos derivados del cerio, pero en este caso con una coloración más intensa y con una distribución menos homogénea que en el recubrimiento TM-S-5Ce (Figura 6.12). A pesar de que la concentración en cerio es mayor y el tiempo de exposición al que fue tomada la fotografía fue menor que en el recubrimiento TM-S-5Ce, 71 horas, es posible observar algunas zonas donde la corrosión del sustrato es mayor (*flechas en la fotografía*). La mayor concentración de cerio en este recubrimiento genera una mayor porosidad y en consecuencia una disminución de la impedancia en casi dos órdenes de magnitud con referencia al recubrimiento sin dopar. La intensidad del color amarillo de los precipitados que aparecen puede deberse a que el aumento de pH producido por los grupos OH^- provenientes de la reducción de oxígeno favorezcan las condiciones para la precipitación de compuestos de Ce^{4+} y, en menor proporción, de Ce^{3+} . El diagrama de Pourbaix (Figura 5.17, Capítulo 5), muestra que la precipitación de CeO_2 se favorece a pH superiores a 12 ^[6]. Estos resultados indican que un 10% de cerio es una cantidad de inhibidor excesiva por la generación de defectos que produce, a pesar de que facilite la difusión y precipitación de compuestos de cerio^[3g].

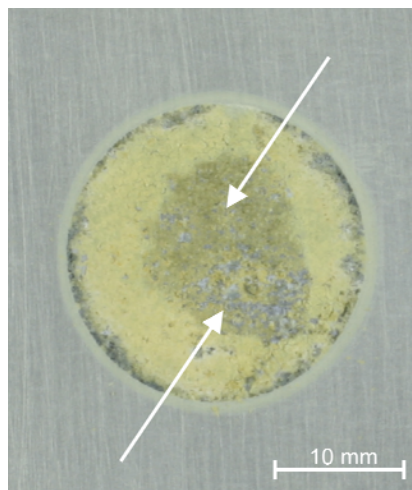


Figura 6.15. Fotografía MOR del recubrimiento TM-S-10Ce tras 71 horas de inmersión en NaCl 0,5 M.

CONCLUSIONES PARCIALES

Se han producido recubrimientos híbridos sol-gel a partir de tetraetoxisilano (TEOS), [3-metacriloxipropil]-trimetoxisilano (MPS) incorporando nanopartículas de SiO_2 . El sol se dopó con dos concentraciones de cerio ($\text{Si/Ce} = 95/5$ y $90/10$).

La incorporación de cerio genera un aumento de la viscosidad del sol y en consecuencia recubrimientos en monocapa de hasta $7 \mu\text{m}$ sin fisuras.

Los estudios mediante EIC de monocapas de $4 \mu\text{m}$ muestran que la presencia de las nanopartículas mejora notablemente las propiedades barrera de los recubrimientos.

La presencia del cerio genera un aumento de la porosidad que produce un efecto negativo sobre las propiedades barrera. La efectividad de los procesos de inhibición de la corrosión del cerio queda demostrada a través de la pasivación de la aleación por precipitación de sus compuestos.

A pesar de este efecto protector, los valores de impedancia son menores que en los recubrimientos sin cerio, indicando que una capa simple es insuficiente para proporcionar una protección adecuada frente a la corrosión.

REFERENCIAS

- [1] a) I. Strawbridge and P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 82, 366; b) I. Strawbridge and P. F. James, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, 86, 381.
- [2] a) Y. Castro in *Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel*, Vol. Ph D. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, **2003**, p. 255; b) C. J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1982**, 48, 47-64; c) C. J. Brinker, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 100, 31-50; d) M. Aparicio in *Sistemas de Protección Antioxidantes de Materiales Compuestos C/SiC*, Vol. Doctor Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, **1998**, p. 351.
- [3] a) M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. Miranda Salvado and M. G. S. Ferreira, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, 3084-3094; b) M. L. Zheludkevich, D. G. Shchukin, K. A. Yasakau, H. Möhwald and M. G. S. Ferreira, *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 402-411; c) S. V. Lamaka, M. L. Zheludkevich, K. A. Yasakau, R. Serra, S. K. Poznyak and M. G. S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings* **2007**, 58, 127-135; d) N. Pirhady Tavandashti, S. Sanjabi and T. Shahrabi, *Progress in Organic Coatings* **2009**, 65, 182-186; e) S. K. Poznyak, M. L. Zheludkevich, D. Raps, F. Gammel, K. A. Yasakau and M. G. S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings* **2008**, 62, 226-235; f) N. C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, A. Durán, S. Ceré and M. Aparicio, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, 52, 31-40; g) N. C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, A. Durán and M. Aparicio, *Corrosion Science* **2008**, 50, 1283-1291.
- [4] S. Turgoose and R. A. Cottis, *Corrosion Testing Made Easy, Electrochemical Impedance and Noise*, Houston, **1999**, p. 149.
- [5] a) S. V. Lamaka, O. V. Karavai, A. C. Bastos, M. L. Zheludkevich and M. G. S. Ferreira, *Electrochemistry Communications* **2008**, 10, 259-262; b) W. Trabelsi, E. Triki, L. Dhouibi, M. G. S. Ferreira, M. L. Zheludkevich and M. F. Montemor, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 200, 4240-4250; c) M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, K. A. Yasakau, I. M. M. Salvado and M. G. S. Ferreira, *Electrochimica Acta* **2005**, 51, 208-217; d) M. A. A. Conde, A. de Frutos, J. de Damborenea, *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 7760-7768; e) A. Pepe, M. Aparicio, S. Ceré and A. Durán, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 348, 162-171; f) A. J. Aldykiewicz Jr, A. J. Davenport and H. S. Isaacs, *Journal of the Electrochemical Society* **1996**, 143, 147-154.
- [6] a) P. Y. S.A. Hayes, T.J. O'Keefe, M.J. O'Keefe, J.O. Stoffer, *Journal of electrochemical society* **2002**, 149, C623-C630; b) A. Q. W. T. D. Golden, *Journal of electrochemical Society* **2003**, 150, C621-C624.

CAPÍTULO 7. RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS
DEL SISTEMA TEOS – MPS – EGDMA – Np SiO₂
(TME-S) PARA LA PROTECCIÓN DE
ALEACIONES DE ALUMINIO AA2024

7. RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS DEL SISTEMA TEOS – MPS – EGDMA – NANOPARTÍCULAS DE SiO_2 (TME-S) PARA LA PROTECCIÓN DE ALEACIONES DE ALUMINIO AA2024

7.1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de estructura TM-S obtenidos en el Capítulo 6 mostraron un significativo aumento de las propiedades barrera. Sin embargo, la presencia de enlaces $\text{C}=\text{C}$ no polymerizados provenientes del MPS, genera zonas abiertas en la estructura en forma de porosidad y/o puntos preferenciales para la penetración del electrolito, facilitando los procesos de corrosión.

En este Capítulo se describe la modificación de la síntesis precedente, sol TM-S, con la incorporación de un agente que genera un mayor entrecruzamiento en la estructura. El objetivo es reforzar la densidad del recubrimiento sol-gel y disminuir su permeabilidad (porosidad) al electrolito. La estructura química del agente utilizado, etilenglicoldimetacrilato (EGDMA, Figura 7.1a) contiene dos enlaces polymerizables $\text{C}=\text{C}$ que pueden reaccionar con el grupo metacrilato del MPS, Figura 7.1b, aumentando la densidad de la estructura y disminuyendo la porosidad remanente.

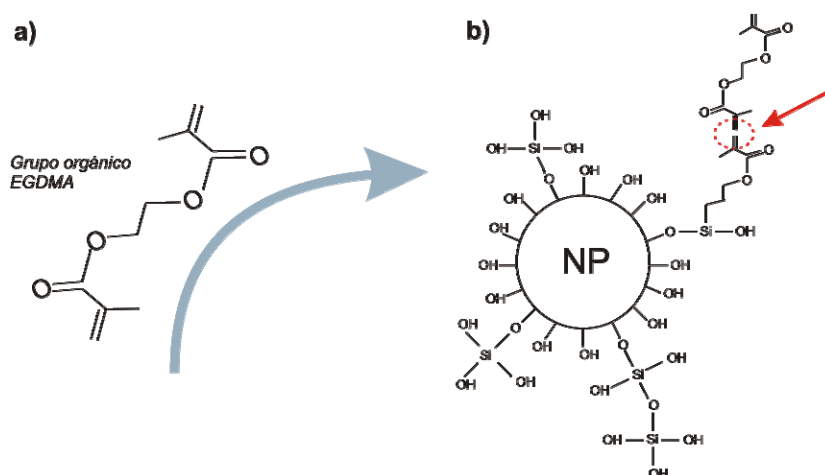


Figura 7.1. Representación esquemática de la incorporación del agente de entrecruzamiento EGDMA en el sol TM-S. a) Estructura química del EGDMA y b) Condensación con el MPS

Por otro lado, dado que la incorporación de sales de cerio modifica las propiedades físico-químicas y la estabilidad de los soles y de los recubrimientos híbridos obtenidos, se estudiarán las condiciones de la síntesis en presencia de cerio para optimizar la estabilidad reológica de los soles y la estructura del recubrimiento final.

A continuación, se estudia el comportamiento electroquímico de dos sistemas con recubrimientos multicapas, combinando capas con y sin inhibidor, con el fin de analizar por separado el efecto barrera y la complementariedad entre este efecto barrera y el inhibidor.

Finalmente, se presenta la evaluación electroquímica de un sistema completo de protección formado por un recubrimiento multicapa que incluye un inhibidor en la capa intermedia más una capa

de imprimación y una pintura de acabado depositadas por pulverización automática en el centro IPA Fraunhofer Gesellschaft (Stuttgart, Alemania).

7.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

7.2.1. Síntesis de los soles

El sol TME-S se preparó conservando la relación molar (TEOS + MPS)/SiO₂ coloidal de 65/35 usada en el sol TM-S (Capítulo 6); la reacción se catalizó con ácido nítrico concentrado, a razón de 0,6 mL de HNO₃ por cada 100 mL de sol. La síntesis se desarrolló en baño de hielo a 5 °C para controlar el aumento de la temperatura durante la reacción de hidrólisis. El monómero EGDMA (etilenglicoldimetacrilato, Aldrich 98%) se añadió antes de la hidrólisis con una relación molar respecto a los alcóxidos de 12,5/87,5. Finalmente, se incorporó el iniciador de radicales libres azobisisobutironitrilo (AIBN) para promover la polimerización orgánica a través de los dobles enlaces.

La concentración final de sílice, considerando tanto la proveniente de la suspensión coloidal como la aportada por los alcóxidos, fue de 220 gL⁻¹. El sol final se dopó con Ce(NO₃)₃·6H₂O en diferentes relaciones atómicas Ce/Si: 1/99, 3/97, 5/95, 7/93 y 9/91. Los soles obtenidos se denominan de aquí en adelante como TME-S-xCe, donde x representa el porcentaje de Ce. Los soles se conservaron a 5°C protegidos de la luz. La Figura 7.2 resume esquemáticamente el procedimiento de preparación de los soles.

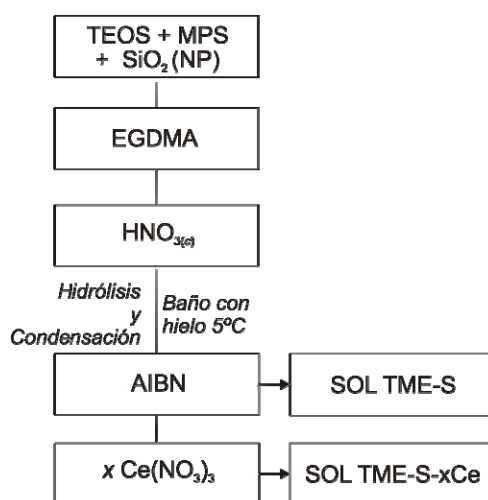


Figura 7.2. Esquema del proceso de síntesis de los soles

7.2.2. Preparación de los recubrimientos

Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos de AA2024 (5 x 7 cm²) y portaobjetos de vidrio sodo-cálcico (2,5 x 7 cm²). Los sustratos de aluminio AA2024 se sometieron previamente al procedimiento de limpieza por decapado, descrito en el Capítulo 4 y los portaobjetos de vidrio se

limpiaron usando detergente y se trataron en ultrasonidos durante 30 minutos en una solución de etanol al 75% para favorecer la adherencia del recubrimiento.

Se obtuvieron recubrimientos monocapa de todas las composiciones por el método de inmersión-extracción a velocidades entre 4 y 20 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, secados a temperatura ambiente durante 15 minutos. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico a 65 °C durante 5 horas con el fin de activar la polimerización orgánica. Finalmente, los recubrimientos se densificaron durante 120 minutos a 120 °C en aire con una velocidad de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

La caracterización electroquímica se realizó sobre dos tipos de sistemas multicapas obtenidos a partir de los soles TME-S y TME-S-5Ce con una velocidad de extracción de 20 cm/min , uno sin inhibidor y otro con una capa intermedia con inhibidor, denominados como TME-S-2 y TME-S/Ce, respectivamente, como se muestra esquemáticamente en la Figura 7.3.

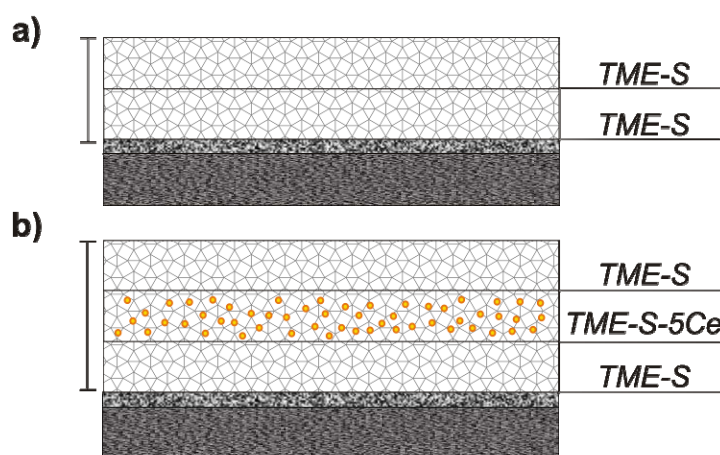


Figura 7.3. Esquema de los recubrimientos multicapas. a) Sistema sin inhibidor TME-S-2 y b) Sistema con inhibidor TME-S/Ce

El sistema multicapa con inhibidor TME-S/Ce, Figura 7.3b, se depositó también por pulverización automática en el centro Fraunhofer Gesellschaft IPA (Stuttgart, Alemania). Para ello, el sol TME-S se diluyó con etanol absoluto para obtener una concentración al 30% en volumen y se sometió a un baño térmico a 65 °C para obtener el 20% de polimerización en líquido del enlace C=C (proveniente del MPS y EGDMA), vía radicales libres a través de la descomposición térmica del AIBN. Finalmente, para obtener el sol precursor con el inhibidor, el sol TME-S diluido con el 20% de polimerización se dopó con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un relación atómica Ce/Si de 5/95.

Posteriormente, los sistemas multicapas, obtenidos tanto por el proceso de inmersión extracción y por pulverización automática, se recubrieron con dos capas de pintura base epoxi: una capa de imprimación (Ref: SEEVERNAX-Primer 313-LN 79396, espesor: 25-30 μm), y una de acabado (Ref: SEEVERNAX-Topcoat 311-03, espesor: 30-40 μm) suministradas por la compañía EADS (Alemania) depositadas por pulverización automática en el centro Fraunhofer Gesellschaft IPA (Stuttgart, Alemania).

7.2.3. Preparación de muestras en polvo

Se prepararon muestras en polvo por molienda de geles sometidos al mismo tratamiento térmico que los recubrimientos con tamaños de partícula inferiores a 100 μm .

7.2.4. Caracterización de soles, recubrimientos y polvos

7.2.4.1. Estabilidad reológica de los soles

La viscosidad de los soles se midió utilizando un reómetro rotacional (Haake, RS50) provisto de un dispositivo de doble cono. En cada ensayo se utilizó un volumen de muestra de 5 mL y la temperatura de ensayo se fijó en 25 °C. La velocidad de cizalla se aumentó de 0 a 600 s^{-1} en 5 min., se mantuvo a esta velocidad máxima durante 1 minuto y luego se disminuyó a 0 s^{-1} en 5 min. Se estudió la estabilidad de los soles en función del tiempo a una temperatura de 5 °C.

7.2.4.2. Espectroscopia Infrarroja y Ultravioleta-Visible

Se utilizó un equipo de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR Perkin Elmer, Spectrum 100) para estudiar el efecto del cerio en las reacciones de policondensación inorgánica y polimerización orgánica de soles y recubrimientos. Los espectros FTIR se registraron entre 650 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} y se analizaron utilizando el software Origin 8.0. Los mejores ajustes se obtuvieron considerando una combinación de bandas Gaussiana/Lorentziana de 60/40, aproximadamente. Los anchos de banda se fijaron entre 20 y 30 cm^{-1} , mientras que las frecuencias e intensidades variaron libremente. Los ajustes resultaron con un R^2 mayor que el 99,9%.

Los espectros ultravioleta-visible (UV-vis, Perkin Elmer, Lambda 950) de los recubrimientos y de las muestras en polvo se obtuvieron con una esfera integradora en el modo de reflectancia, usando como referencia los materiales TME-S no dopados. Los espectros se transformaron de reflexión a absorción a través de la ecuación de Kubelka-Munk y se analizaron utilizando el software Origin 8.0 considerando combinación de bandas Gaussiana/Lorentziana. Los ajustes por mínimos cuadrados resultaron en un R^2 mayor que el 99,9%.

7.2.4.3. Espesor de los recubrimientos

Los espesores se midieron mediante perfilometría (Talystep Profilometer, Taylor Hobson) sobre una raya practicada en el recubrimiento sobre sustratos de vidrio posteriormente al tratamiento térmico.

7.2.4.4. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG)

Se utilizó un equipo Netzsch modelo STA-409 para obtener simultáneamente las curvas ATD y ATG. Este equipo incorpora un controlador de temperatura TASC 414/2 Netzsch para el horno. Las muestras se depositaron en crisoles de Pt, empleándose alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) calcinada como material de referencia. Se utilizaron muestras de 20 ± 2 mg de masa de sólido y los ensayos se registraron entre 30 y 800 °C bajo un flujo de aire de 0,01 L/min, usando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

7.2.4.5. Estudio microscópico de los recubrimientos y polvos

La homogeneidad y adherencia de los recubrimientos se analizó a través de microscopía óptica de reflexión (Zeiss, HP1, Alemania), microscopía electrónica de Barrido (HITACHI S-4700 Field Emission) y microscopía de fuerza atómica (AFM, NanoScope IVa, Veeco).

Los polvos y recubrimientos se observaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET, Hitachi H-7100, Japón), usando replicas en carbón y estudio directo del polvo.

Los recubrimientos sobre AA2024 se analizaron también después de la caracterización electroquímica; el análisis químico elemental se realizó por espectroscopía EDX (Energy Dispersive X-ray, NORAN system six) conectada al microscopio electrónico de barrido.

7.2.4.6. Caracterización Electroquímica

El comportamiento de los recubrimientos frente al proceso de corrosión se estudió a través de medidas potenciodinámicas y EIC en una solución acuosa al 0,5M de NaCl. Las medidas electroquímicas se desarrollaron en una celda convencional de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de calomelanos y como contra-electrodo un hilo de platino. El área de electrodo de trabajo fue de 1 cm^2 .

Las medidas potenciodinámicas se realizaron entre -0,5 y 1,5 V con respecto al potencial de circuito abierto, a una velocidad de barrido de 2 mV/s. En el caso de los sistemas con pinturas las medidas potenciodinámicas se desarrollaron en función del tiempo evitando llegar al potencial de picadura.

Los ensayos de impedancia compleja (EIC) se realizaron en función del tiempo, en un intervalo de frecuencias entre $3 \cdot 10^5$ Hz y 10^{-2} Hz, con una señal de corriente alterna de 5 mV. Se utilizó un impedancímetro Gamry FAS2 y los espectros se analizaron empleando el programa Z-View para ajustar a circuitos equivalentes.

La adherencia a la pintura se realizó según la norma ISO 2409 en condiciones secas. Por otro lado, con el fin de evaluar la adherencia en húmedo y la actividad del inhibidor en el sistema completo de protección TME-S/Ce (Figura 7.3) con y sin pintura, se realizó un ensayo alternativo acelerado, denominado Drop Test (EADS, Alemania). Para ello, se realizó una raya de 1 mm de ancho y una

profundidad de 100 μm . Tras tres días en condiciones ambientales (temperatura: 22 $^{\circ}\text{C}$ y humedad relativa: 50 %), se expuso a una solución electrolítica de NaCl al 0,5M y se realizaron inspecciones a 24, 48 y 72 horas, Figura 7.4. El ensayo se realizó sobre el AA2024 desnudo y protegido con el sistema TME-S/Ce (Figura 7.3) con y sin pintura.

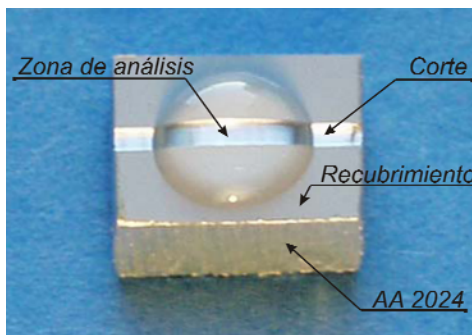


Figura 7.4. Fotografía del ensayo de Drop Test, corte y exposición a una gota de NaCl al 0,5M

7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.3.1. Caracterización física y estructural de los soles

El sol TME-S es transparente e incoloro y la incorporación del cerio produce una ligera coloración amarilla, más intensa al aumentar el porcentaje de dopado.

En la síntesis del sol TME-S, la hidrólisis de los alcóxidos se lleva a cabo en presencia de EGDMA y de la suspensión de las nanopartículas de sílice con una fuerte catálisis ácida en ácido nítrico concentrado. Este proceso, rápido y altamente exotérmico, fue seguido por FTIR-ATR a través de la evolución de las bandas de vibración de los enlaces Si-O-R de los alcóxidos, y de las bandas correspondientes de etanol y metanol producidos por la hidrólisis y condensación del TEOS y MPS, respectivamente. El agua utilizada en el proceso de hidrólisis es aportada por la suspensión de nanopartículas de sílice y corresponde al valor levemente sub-estequiométrico necesario para que el TEOS y MPS hidrolicen y condensen completamente. Se aumentó la absorbancia de los espectros para facilitar la comparación.

La Figura 7.5 muestra los espectros FTIR-ATR, entre 1250 y 850 cm^{-1} , de la suspensión coloidal SiO_2 y de la mezcla de TEOS-MPS-EDGMA, y después de 1 y 12 minutos de agregar el ácido para obtener el sol TME-S. En la figura se indican las principales bandas relacionadas con los grupos funcionales de los precursores (líneas punteadas negras) y las generados tras la hidrólisis y condensación de la red inorgánica (líneas continuas azules), que se describen en la Tabla 7.1^[1].

La cuantificación del grado de condensación Si-O-Si en el sol es difícil debido a que muchas de las bandas se superponen en la misma región del espectro. En la mezcla TEOS/MPS/EGDMA, la banda del enlace Si-O-C del MPS, a 1078 cm^{-1} , se solapa con la banda del TEOS, a 1075 cm^{-1} , presente en mayor concentración. De forma análoga, la banda a 1045 cm^{-1} del etanol se superpone con la del enlace Si-O-Si. En el caso del MPS y el EGDMA, ambos contienen grupos metacrilato y presentan las bandas a 940 cm^{-1} y con menor intensidad a 1161 y 1144 cm^{-1} .

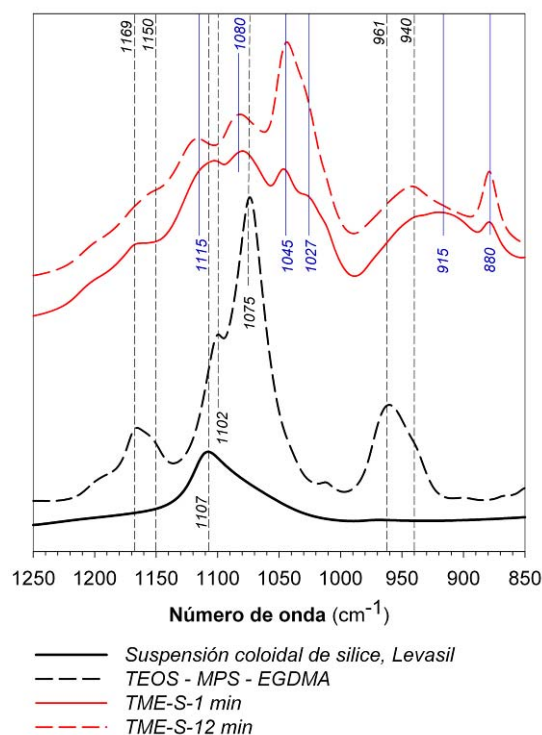


Figura 7.5. Espectros FTIR-ATR en la región entre 1250 y 850 cm^{-1} del sol TME-S en diferentes momentos de la síntesis

La adición del ácido nítrico a la mezcla precursora TEOS-MPS-EDGMA-NpSiO₂, genera una espontánea desestabilización de la suspensión coloidal y simultáneamente tienen lugar la hidrólisis de los alcóxidos. Las bandas de etanol y metanol, a 1045 y 1027 cm^{-1} , producidos como consecuencia de la hidrólisis del TEOS y MPS, se observan claramente después del primer minuto de la síntesis^[2].

Tabla 7.1. Bandas FTIR (cm^{-1}) de los precursores y productos de la hidrólisis y condensación del sol TME-S, Figura 7.5^[1]

Componente	Número de onda (cm^{-1})	Asignación
TEOS	1169	$\delta(\text{CH}_3)$
	1102	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C} + \text{C}-\text{O})$ y $\delta(\text{COH})$
	1075	$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$
	961	$\delta(\text{H}_3\text{CO})$ y $\delta(\text{H}_3\text{CC})$
MPS	1161	$\delta(\text{CH}_3)$
	1078	$\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{C})$
	940	$=\text{CH}_2$ wag
EGDMA	1144 and 813	$\nu(\text{C}-\text{O})$
	940	$=\text{CH}_2$ wag
Etanol	1088	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C} + \text{C}-\text{O})$ y $\delta(\text{COH})$
	1045	$\delta(\text{CCH}_3)$ y $\delta(\text{COH})$
	880	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C} + \text{C}-\text{O})$
Metanol	1027	$\nu(\text{C}-\text{O}(\text{H}))$
Si-O-Si	1150, 1200	ν_{as} OL
	1113-1120	ν_{as} OT
	1045, 1080 and 1100	ν_{as} OT
Oxígenos no-puente	975	$\nu(\text{Si}-\text{OH})$
	940-960	$\nu(\text{Si}-\text{OH})$
	915	$\nu(\text{Si}-\text{O}^-)$

Durante la hidrólisis, crecen las bandas a 948 y 978 cm^{-1} asignadas a los grupos $\text{Si-OH}^{[1h]}$ y aparece una banda intensa a 915 cm^{-1} , asignada a fragmentos SiO^- ^[3], que tienden a desaparecer cuando avanza el proceso de condensación.

El desarrollo de la red de sílice se observa desde el primer minuto de la síntesis, confirmando que los procesos de hidrólisis y condensación tienen lugar simultáneamente en condiciones ácidas. Las bandas a 1080 y 1045 cm^{-1} pueden asignarse al componente óptico transversal (OT) de los enlaces Si-O-Si presentes en estructuras cíclicas, como las de la sílice vítrea ^[4] y corresponden a los enlaces más energéticos de la red densa de sílice coloidal, y a los anillos de siloxano del sol con mayor disposición de ángulos Si-O-Si y longitudes del enlace Si-O-Si ^[1a, 1g-i, 2, 5]. La banda de los enlaces siloxanos a 1045 cm^{-1} se desarrolla rápidamente tras el primer minuto de la síntesis, al igual que la banda a 1115 cm^{-1} , atribuida a la vibración asimétrica del enlace Si-O-Si ^[1a, 1c, 1h]. Esta última se solapa con la banda a 1107 cm^{-1} observada en la suspensión coloidal de sílice y asignada a la sílice densa. Por otra parte, la banda a 1150 cm^{-1} puede relacionarse con el componente óptico longitudinal (LO) de los enlaces Si-O-Si, que aunque no suele aparecer en muestras líquidas, se asocia con la formación de porosidad en materiales producidos por sol-gel ^[6]. Adicionalmente, la banda del metilo y metileno presentes en el etanol, a 880 cm^{-1} , aumenta su intensidad considerablemente al pasar de 1 a 12 minutos, confirmando la rápida condensación de la red.

La Figura 7.6 presenta los espectros FTIR-ATR del sol TME-S en comparación con los del sol dopado con el mayor porcentaje en cerio, TME-S-9Ce, al finalizar la síntesis y tras 240 y 190 horas de envejecimiento, respectivamente. La figura incluye las principales bandas relacionadas con la hidrólisis y condensación de la red inorgánica, descritas en detalle previamente (Tabla 7.1).

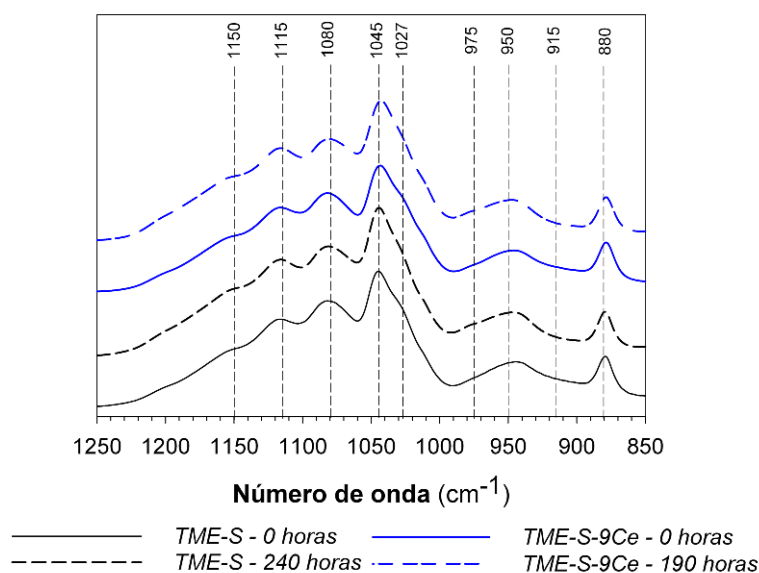


Figura 7.6. Espectros FTIR-ATR en la región entre 1250 y 850 cm^{-1} de los soles TME-S y TME-S-9Ce al finalizar la síntesis y después de 240 h y 190 h de envejecimiento, respectivamente

La Figura revela que la adición de cerio no produce cambios significativos en la red inorgánica, a pesar de que implica un exceso de agua (6 moles por cada mol de cerio). Tras finalizar la síntesis,

las bandas correspondientes al enlace Si–O–Si^[5a, 7] a 1150, 1115, 1080 y 1045 cm^{-1} están claramente desarrolladas y no cambian con el tiempo de envejecimiento, confirmando que las reacciones de hidrólisis y condensación se han completado debido a la fuerte catálisis ácida de la síntesis.

Por otro lado, en la región entre 1800 y 1550 cm^{-1} del espectro FTIR-ATR, es posible estudiar la evolución de la red orgánica de la matriz híbrida, a través de las vibraciones de los enlaces C=O y C=C, provenientes del EGDMA y del MPS. En particular la banda a 1639 cm^{-1} del grupo vinilo y las tres bandas del grupo carbonilo a 1705, 1720 y 1732 cm^{-1} . Los espectros FTIR-ATR entre 1800 y 1550 cm^{-1} del sol TME-S no muestran cambios en función del tiempo de envejecimiento, debido a que la reacción de polimerización fue activada solo en los recubrimientos. Sin embargo, si se aprecia cambios significativos en función del contenido de cerio, Figura 7.7.

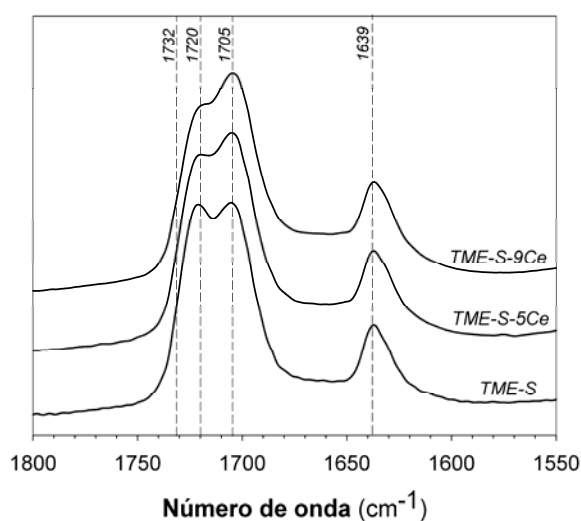


Figura 7.7. Espectros FTIR-ATR entre 1800 y 1550 cm^{-1} de los soles TME-S, TME-S-5Ce y TME-S-9Ce al finalizar la síntesis

El enlace C=O tiene tres componentes diferentes^[8]: una banda a 1705 cm^{-1} asignada a los grupos C=O unidos por puente de hidrógeno a grupos OH de los grupos silanol y del etanol, una banda a $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ asignada a las vibraciones de tensión del grupo C=O conjugadas con las del grupo C=C, y una banda a 1732 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de tensión del grupo C=O no conjugadas con las del grupo C=C. La incorporación de la sal de cerio en la solución híbrida produce un aumento de la intensidad relativa de la absorción de C=O a 1705 cm^{-1} , más evidente para la concentración más alta en cerio. Esta banda puede modificarse debido a la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo C=O y los grupos OH provenientes del agua de la sal de cerio y/o con los iones de cerio. Este último aspecto se tratará en detalle usando espectroscopía UV-Vis en recubrimientos y polvos obtenidos a partir de estos soles.

La Figura 7.8 muestra la variación de la viscosidad de los soles TME-S y TME-S-xCe. La viscosidad aumenta con la concentración de cerio para todos los tiempos de envejecimiento.

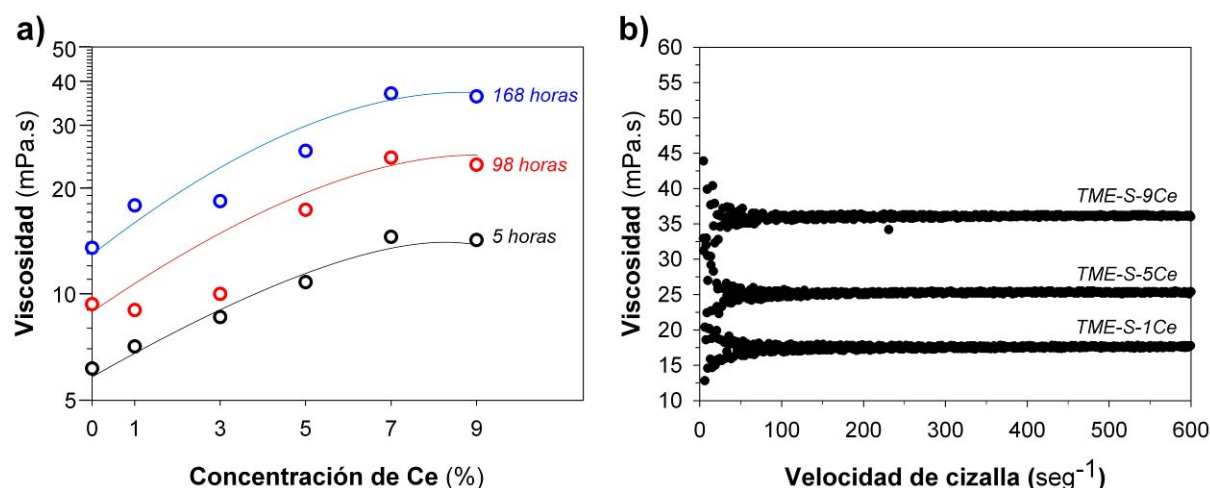


Figura 7.8. Viscosidad de los soles TME-S y TME-S-xCe a) en función de la concentración de cerio con diferentes tiempos de envejecimiento y b) en función de la velocidad de cizalla a un tiempo de envejecimiento de 168 horas

La viscosidad de los soles TME-S-7Ce y TME-S-9Ce es muy similar, para los distintos tiempos de envejecimiento, un comportamiento que se asocia con la saturación de cerio del sol TME-S y su agregación o precipitación a partir de esta concentración.

La viscosidad de los soles crece con el tiempo de envejecimiento a 5°C, aunque no se pierde el comportamiento Newtoniano, alcanzando valores de hasta ~ 35 mPa.s después de 168 horas de envejecimiento a 5 °C. El aumento de la viscosidad de los soles con la concentración de cerio se relaciona con la acción catalizadora de este elemento sobre los procesos de condensación de la red inorgánica, observada por diversos autores^[9].

7.3.2. Caracterización física y estructural de los recubrimientos y polvos

Todos los recubrimientos resultaron altamente adherentes y libres de fisuras después del tratamiento térmico. La coloración amarilla de los recubrimientos dopados es más intensa con el aumento del contenido de cerio; la Figura 7.9a muestra la evolución del espesor en función de la velocidad de extracción para los diferentes soles, TME-S y TME-S-xCe, después de 24 horas de envejecimiento. El espesor aumenta con la concentración de cerio entre ~ 1,5 y ~ 8 µm y el valor de la pendiente, n , varía entre 0,60 y 0,63.

La desviación del valor teórico, 0,5 para recubrimientos inorgánicos sol-gel^[10], se atribuye a la modificación del comportamiento reológico de los soles por la presencia de componentes orgánicos, nanopartículas de sílice y la sal de cerio^[11].

El aumento de la viscosidad con el contenido de cerio y con el tiempo de envejecimiento conducen a mayores espesores. La Figura 7.9b muestra los espesores obtenidos para el sol TME-S-9Ce en función del tiempo de envejecimiento, llegando a capas de hasta 12 µm libres de fisuras tras 168 horas de almacenamiento del sol a 5 °C.

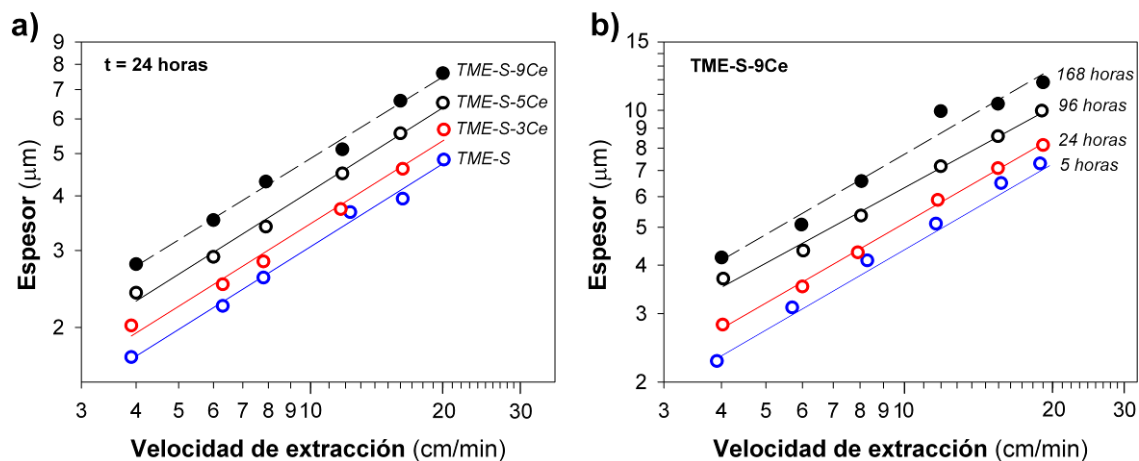


Figura 7.9. Espesor en función de la velocidad de extracción. a) Variando la concentración de cerio y b) Con el tiempo de envejecimiento para el sol TME-S-9Ce

Aunque los recubrimientos más gruesos podrían ser los más apropiados para la protección anticorrosiva, se observan fenómenos de separación de fases, defectos e inhomogeneidades para largos periodos de envejecimiento y contenidos de cerio mayores al 5%.

La Figura 7.10 muestra las curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas (DTG) para los polvos obtenidos a partir de los soles TME-S, TME-S-5Ce y TME-S-9Ce.

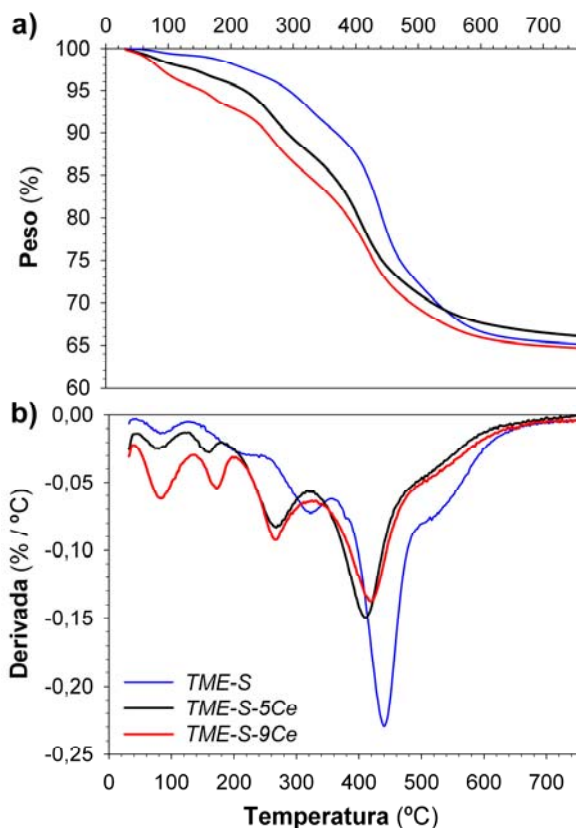


Figura 7.10. a) Curvas termogravimétrica (TG) y b) sus derivadas (DTG) para las muestras en polvo obtenidas a partir de los soles TME-S, TME-S-5Ce y TME-S-9Ce

Las pérdidas de peso por debajo de 100 °C se asocian al agua adsorbida en las muestras, más pronunciadas al aumentar el contenido de Ce por el agua que lleva incorporada la sal. Las pérdidas de masa en torno a 150 °C se relacionan con la eliminación de agua, metanol y etanol resultante de la condensación de los grupos Si-OH, mientras que a temperaturas más altas, entre 250 y 300 °C, se atribuye a la eliminación de los grupos residuales O-CH₂CH₃ y O-CH₃, junto a aditivos orgánicos procedentes de la suspensión coloidal de sílice^[12]. Las pérdidas de peso entre 330 y 600 °C se asignan a la degradación térmica de los componentes orgánicos. En la figura se observa que todos los eventos térmicos se producen a temperaturas más bajas al aumentar el contenido de Ce, con excepción de la liberación del agua adsorbida. Las temperaturas a las que se pierden los productos de la hidrólisis y condensación son menores para las muestras dopadas con cerio, TME-S-5Ce y TME-S-9Ce, respecto al TME-S, indicando que el cerio podría generar estructuras más abiertas.

El análisis FTIR-ATR de los recubrimientos en función del contenido de cerio se muestra en las Figuras 7.11 y 7.12. La Figura 7.11 presenta los espectros de FTIR-ATR en la zona entre 1250 – 850 cm⁻¹ donde aparecen los principales grupos funcionales que permiten evaluar la evolución de la red inorgánica.

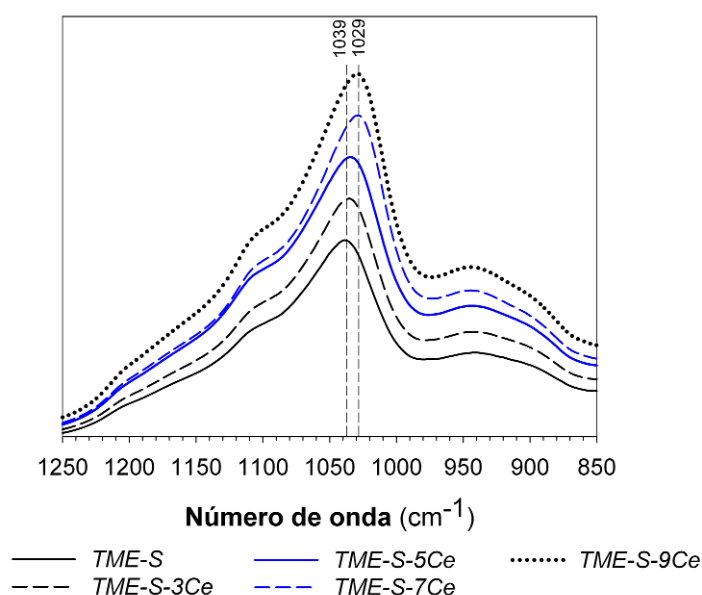


Figura 7.11. Espectros FTIR-ATR entre 1250 y 850 cm⁻¹ de los recubrimientos TME-S y TME-S-xCe tratados 5 horas a 60 °C y 2 horas a 120 °C

Los geles de sílice pura tienen una banda dominante en la región de baja frecuencia, alrededor de los 1080 cm⁻¹, que se asigna a los movimientos en fase y antisimétricos de los átomos de silicio adyacentes del enlace Si-O-Si^[4b, 5a, 6b, 13]. Esta banda generalmente se divide, debido a las interacciones de Coulomb de largo alcance, en dos componentes: una componente óptica transversal y otra óptica longitudinal, que se asocian a la tensión del enlace Si-O-Si y a la porosidad del recubrimiento, respectivamente (Tabla 7.1)^[5a, 6b, 13b]. En este caso, la presencia de segundas fases o compuestos orgánicos en la red de sílice sol-gel puede inducir a una mayor porosidad o menor tensión en el enlace Si-O-Si^[6b]. La Figura revela que la adición de cerio no produce cambios

significativos en la red inorgánica, sin embargo, el desplazamiento de la posición de la banda OT a menores números de onda, desde 1039 a 1029 cm^{-1} al aumentar el contenido de cerio, indica una reducción en la tensión del enlace Si-O-Si.

La polimerización orgánica por ruptura de los dobles enlaces C=C, presentes en el MPS y el EGDMA, se inicia con el pretratamiento a 65 °C , vía radicales libres a través de la descomposición térmica del AIBN. La Figura 7.12a muestra los espectros FTIR-ATR en la región entre 1800 y 1550 cm^{-1} en función de la concentración de cerio después de 5 horas a 65 °C . La disminución de la intensidad de la banda a 1639 cm^{-1} de los enlaces C=C indica el avance en la polimerización orgánica.

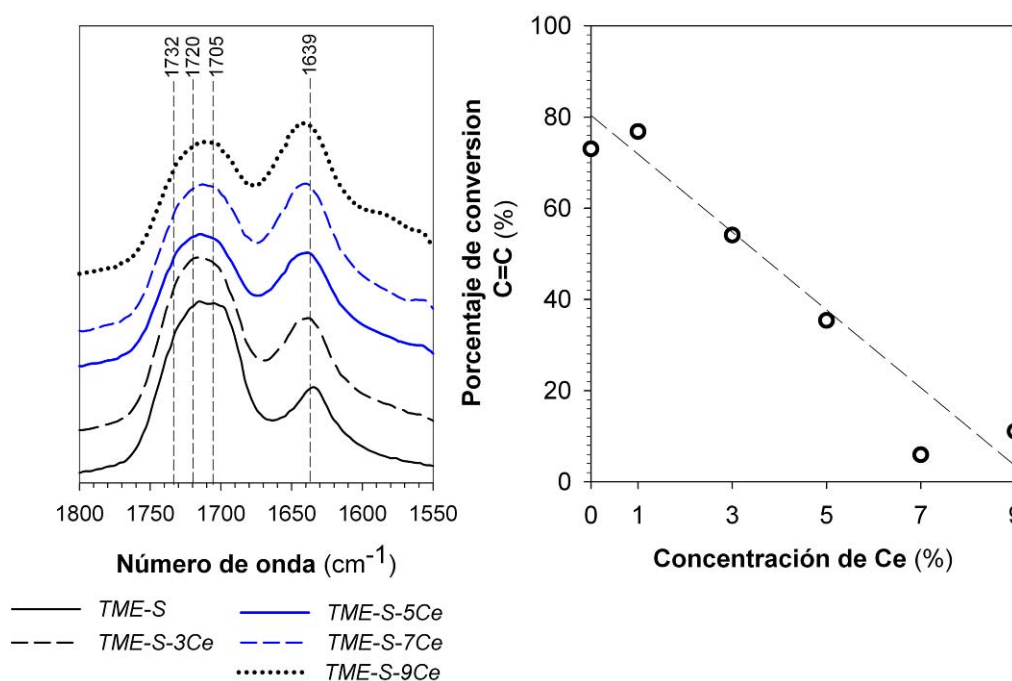


Figura 7.12. a) Espectros FTIR-ATR entre 1800 y 1550 cm^{-1} de los recubrimientos TME-S-xCe tratados 5 horas a 65 °C y 2 horas a 120 °C . b) Conversión del enlace C=C en función de la concentración de cerio después del tratamiento térmico.

La figura muestra que cuanto menor es la concentración de cerio, menor es la intensidad de la banda C=C y, por tanto, mayor el grado de polimerización orgánica del recubrimiento (Figura 7.12b), calculado a través de la relación entre las áreas de las bandas C=C/C=O, de forma análoga que en los recubrimientos TMH (Capítulo 5, Apartado 5.3.1). El grado de polimerización del recubrimiento sin cerio (TME-S) y sin tratamiento térmico se tomó como concentración inicial de enlaces C=C para todas las muestras. La conversión del grupo C=C es inversamente proporcional al contenido de cerio, alcanzando valores próximos al 80% para el recubrimiento sin dopar que bajan hasta el 10% para el recubrimiento con mayor contenido en cerio, TME-S-9Ce.

La menor polimerización de la red orgánica al aumentar el contenido de cerio concuerda con una mejor polimerización inorgánica producida por este elemento. La aceleración de los procesos de

condensación originados por el cerio podría conducir a una estructura inorgánica más desarrollada que inhibe por impedimento estérico la polimerización orgánica.

La observación por MET de los recubrimientos con diferentes contenidos de cerio reveló la presencia de aglomerados. La Figura 7.13 muestra las imágenes MET obtenidas de los recubrimientos TME-S-3Ce y TME-S-9Ce. Los aglomerados de $\sim 1 \mu\text{m}$ contienen nanopartículas de $\sim 20 \text{ nm}$ de diámetro con una distribución de tamaños muy estrecha.

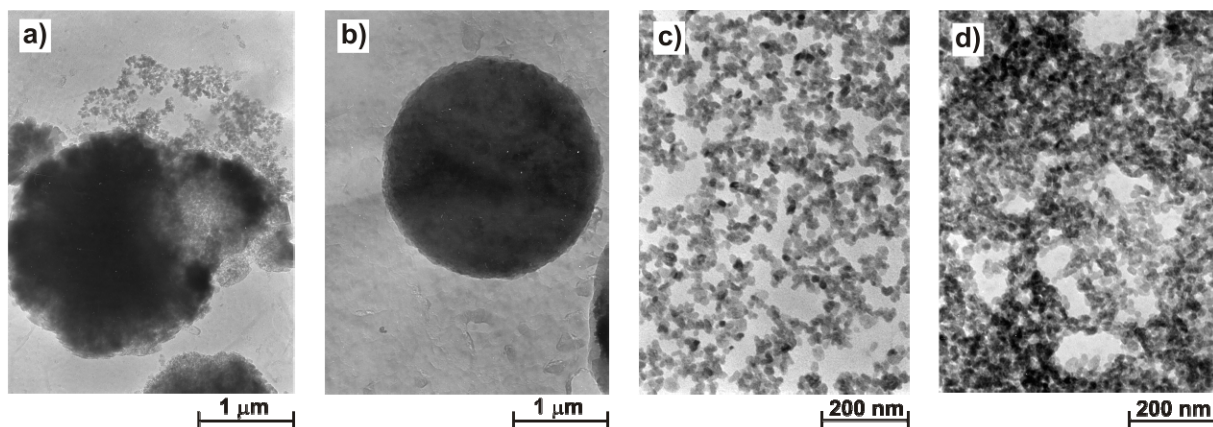


Figura 7.13. Micrografías MET obtenidas de los recubrimientos a) TME-S-3Ce y b) TME-S-9Ce, c) y d) magnificación de los aglomerados en a) y b) respectivamente

Adicionalmente, la Figura 7.14 muestra la topografía obtenida por AFM de la superficie de los recubrimientos TME-S, TME-S-1Ce, TME-S-5Ce y TME-S-9Ce.

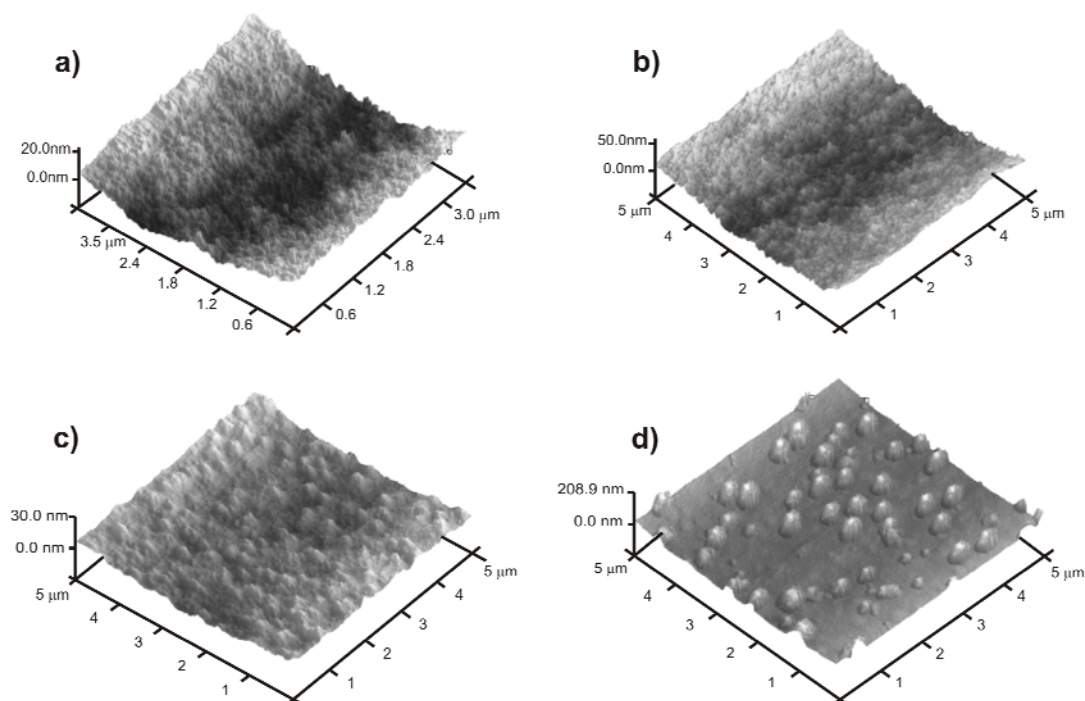


Figura 7.14. Topografías AFM obtenidas a partir de los recubrimientos a) TME-S, b) TME-S-1Ce, c) TME-S-5Ce y d) TME-S-9Ce.

Las imágenes muestran el aumento de la rugosidad al aumentar el contenido de cerio, 15 nm para el recubrimiento con el 9% de cerio, el doble que la obtenida para el recubrimiento sin cerio. La topografía AFM muestra asimismo la presencia de aglomerados, más evidente a mayores concentraciones de cerio, también detectados por MET.

El estado redox del cerio en los recubrimientos y polvos se estudió mediante espectroscopía UV-Vis. La Figura 7.15 muestra los espectros UV-Vis obtenidos a partir de recubrimientos y polvos TME-S-xCe. En el caso de los recubrimientos, los espectros se normalizaron al espesor con el fin de realizar la semi-cuantificación en función de la concentración de cerio.

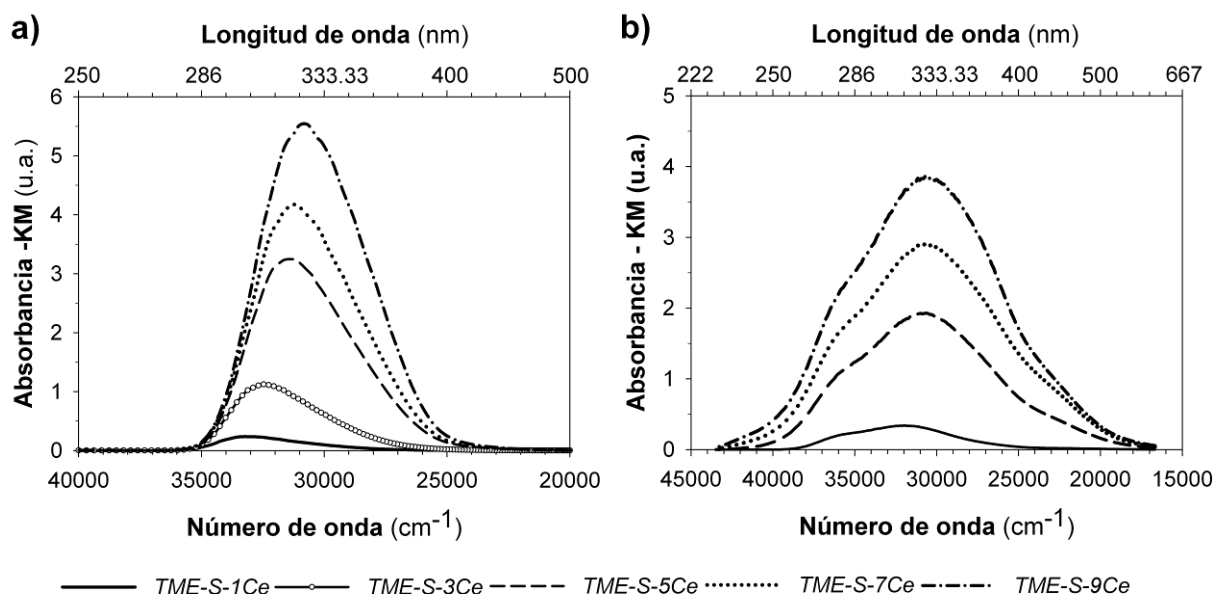


Figura 7.15. Espectros UV-Vis de a) recubrimientos y b) polvos, obtenidos a partir de los soles TME-S-xCe

De acuerdo con la literatura, los espectros UV-Vis del cerio en vidrios^[14] y recubrimientos base sílice muestran dos bandas, una centrada entre 240 y 250 nm, asignada a la transferencia de carga entre el Ce⁴⁺ y su entorno químico (ligandos oxígeno); y la otra, entre 310 y 320 nm, debida a la transición electrónica $4f \rightarrow 5d$ del Ce³⁺.

Los recubrimientos dopados con cerio (Figura 7.15a) presentan una única banda ancha centrada a ~ 320 nm correspondiente al estado trivalente. La banda es asimétrica, y su máximo se mueve a mayores longitudes de onda con la concentración de cerio indicando la presencia de otra banda. Por otro lado, los espectros UV-Vis obtenidos a partir de los polvos, Figura 7.15b, muestran bandas más complejas, con diferentes contribuciones entre 270 y 400 nm asignadas a la presencia de Ce⁴⁺ y Ce³⁺, respectivamente. Estos resultados revelan una oxidación parcial de Ce³⁺ a Ce⁴⁺ en los polvos, que no es apreciable en los recubrimientos obtenidos a partir de los mismos soles.

La deconvolución de los espectros UV-Vis de recubrimientos y polvos permite estudiar la evolución de los componentes espectrales. La Figura 7.16a muestra a modo de ejemplo la deconvolución del recubrimiento TME-S-5Ce, que permite separar el espectro en dos bandas. La

primera banda, centrada a 310 nm, se desplaza desde 304 a 315 nm al aumentar la concentración de cerio, mientras que la segunda banda, centrada en 335 nm se mantiene constante.

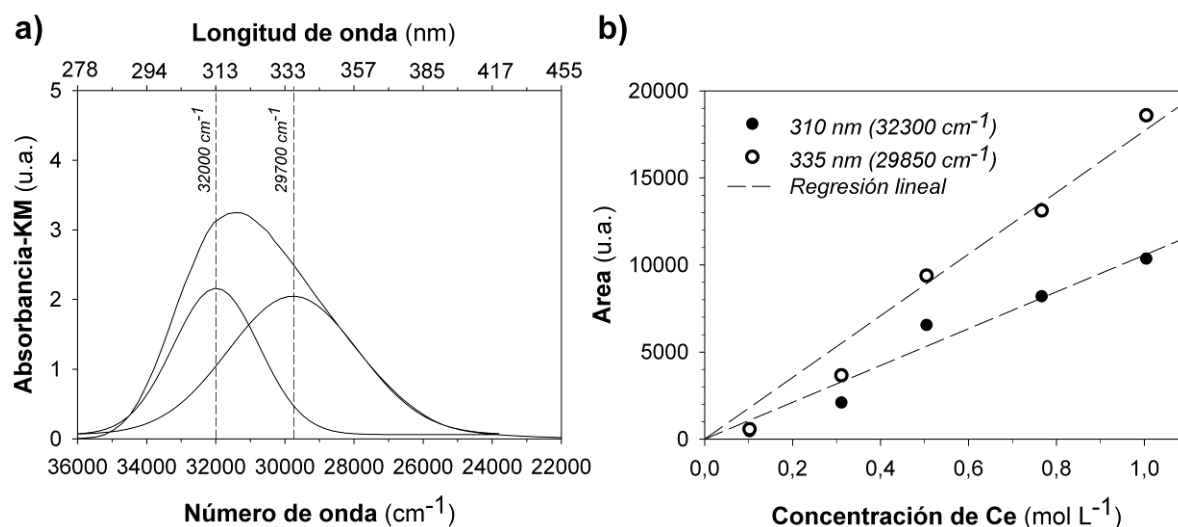


Figura 7.16. a) Deconvolución del espectro UV-Vis del recubrimiento TME-S-5Ce y b) Área de las bandas a 310 y 335 nm en función de la concentración de cerio en los recubrimientos

La incorporación de cerio en vidrios de base sílice preparados por fusión o a partir de procesos sol-gel ha sido ampliamente estudiada, los autores reportan una sola banda entre 310 y 320 nm^[14a, 14i, j], usualmente asimétrica, y que puede ser deconvolucionada en dos bandas. La introducción de los iones de cerio en la estructura híbrida podría generar nuevos complejos y diferentes entornos químicos con oxígenos o grupos OH provenientes de los precursores de la matriz híbrida, tal como se vio en los estudios previos de FTIR en los soles y recubrimientos TME-S-xCe. La naturaleza química de los ligandos del cerio determina el campo eléctrico detectado por los orbitales *d* y puede por tanto explicar los distintos niveles energéticos de las transiciones intraelectrónicas que se refleja en distintas bandas. El Ce³⁺ presenta una configuración electrónica 5d⁵ y la energía de los orbitales *d* puede cambiar fácilmente con la distribución química de sus vecinos, explicando la división de la absorción a 315 nm en dos bandas. La relación entre el área de cada banda y la concentración de cerio, expresada en mol/L, Figura 7.16b, muestra un crecimiento lineal obedeciendo a la Ley de Lambert-Beer con R² de 0,995 y 0,978 para las bandas a 310 y 335 nm, respectivamente, confirmando que se trata de transiciones intraelectrónicas.

Por otro lado, los espectros UV-Vis de los polvos obtenidos a partir de los soles TME-S-xCe se ajustaron con cuatro bandas gaussianas. La Figura 7.17a muestra como ejemplo el ajuste de la muestra en polvo TME-S-5Ce.

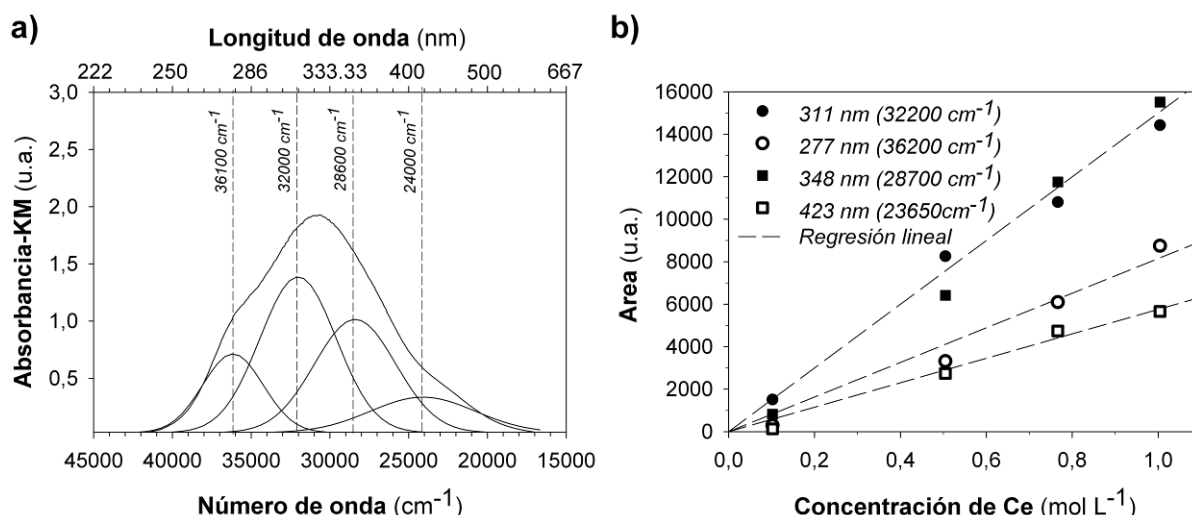


Figura 7.17. a) Deconvolución del espectro UV-Vis del polvo TME-S-5Ce y **b)** Relación entre el área de las bandas a 277, 311, 348 y 423 nm, y la concentración de cerio.

Los máximos se localizaron a 277, 311, 348 y 423 nm. La banda a 277 nm es asignada al Ce⁴⁺ y las bandas a 311 y 348 nm corresponden al Ce³⁺. Para la banda a 423 nm no se encontró ninguna referencia o precedente en la bibliografía. Sin embargo, la absorción observada a esta longitud de onda puede estar relacionada con la presencia de aglomerados, compuestos por partículas nanométricas de cerio, observados a través de MET y AFM, que obedecen a la teoría de Lorenz-Mie para la dispersión de la radiación electromagnética por partículas.

La intensidad y área de la banda a 423 nm son mucho menores que las producidas por la presencia del Ce³⁺ y Ce⁴⁺, y aumentan con la concentración en cerio, Figura 7.17b, lo cual se refleja en un cambio pronunciado de color que apoya la asignación de esta banda a partículas coloidales de cerio. Las áreas de las bandas de Ce³⁺ y Ce⁴⁺ también mostraron un comportamiento lineal con respecto a la concentración de cerio, de acuerdo con la Ley de Lambert Beer, con valores de R² mejores a 0,995.

La diferencia observada en el comportamiento redox de los iones de cerio en recubrimientos y polvos obtenidos a partir de los mismos soles se puede explicar teniendo en cuenta los distintos procesos utilizados. Los recubrimientos fueron obtenidos por inmersión y extracción a velocidad controlada. La película se forma muy rápidamente durante la extracción y conserva la estructura del líquido precursor y su estado redox. El tratamiento térmico posterior a la deposición del recubrimiento *congela* esta estructura, y la baja temperatura utilizada no es suficiente para producir modificaciones sobre el equilibrio redox inicial. Por otro lado, los polvos se obtuvieron a partir de volúmenes mayores del sol, secados y sinterizados para producir un gel con un espesor en torno a 1 mm, lo cual pudo favorecer la precipitación o aglomeración de compuestos de cerio y modificar el estado redox inicial del Ce³⁺[15].

7.3.3 Caracterización electroquímica de los recubrimientos

La caracterización físico-química de los recubrimientos ha demostrado que la presencia del cerio genera porosidad y por tanto su función como barrera contra la corrosión siempre será menor que la del recubrimiento sin cerio. Por otro lado, la presencia del cerio en forma iónica en el recubrimiento potencia las posibilidades de lixiviación y participación en los procesos de autocurado.

La caracterización electroquímica de los recubrimientos *TMH-50-1Ce* y *TM-S-5Ce*, Capítulos 5 y 6, mostró claras señales de autocurado debido a la presencia de cerio, que proporciona sistemas de protección activa a través de su precipitación en zonas catódicas, donde el proceso de corrosión está teniendo lugar.

En este Capítulo se caracterizan dos sistemas multicapa que pretenden superar los problemas de porosidad generados por la introducción del cerio y aprovechar su efecto inhibidor. El principal objetivo es reducir la prematura lixiviación del cerio e incrementar las propiedades barrera frente a la corrosión. Se proponen dos sistemas, con y sin inhibidor (Figura 7.3). Las multicapas se prepararon usando los soles TME-S y TME-S-5Ce con porcentajes de polimerización final de 70% y 40% en el recubrimiento, respectivamente. Se ha seleccionado la concentración del 5% molar de Ce como la más adecuada, ya que contenidos mayores generan una porosidad excesiva y, por debajo de este valor, el sistema sería ineficiente para actuar como protección activa.

La Figura 7.18 muestra las curvas potenciodinámicas después de una hora de inmersión en el electrolito de los dos sistemas, la doble capa de TME-S denominada como TME-S-2 (6 μm de espesor) y la estructura con una capa intermedia de TME-S-5Ce, llamado sistema TME-S/Ce con inhibidor (9 μm de espesor), comparados con el aluminio AA2024 desnudo.

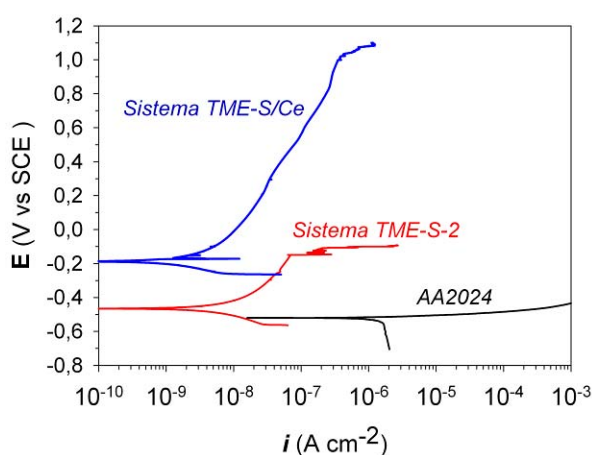


Figura 7.18. Curvas de polarización potenciodinámicas de los sistemas TME-S-2 y TME-S/Ce tras 1 hora de inmersión en NaCl 0,05 M comparados con el sustrato desnudo

Ambos sistemas muestran un buen comportamiento frente a la corrosión y originan una disminución de la densidad de corrosión de aproximadamente tres órdenes de magnitud con respecto al sustrato desnudo. Los tramos anódicos pasivos son de aproximadamente 0,4 V y 1V para los

sistemas TME-S-2 y TME-S/Ce, respectivamente. Este último presenta mayor tramo de pasividad, consecuencia de su mayor espesor.

La Figura 7.19 muestra los espectros de impedancia, módulo y ángulo de fase, del sistema TME-S-2 en función del tiempo de inmersión en el electrolito (0,05M NaCl), usando como referencia los espectros del AA2024 desnudo.

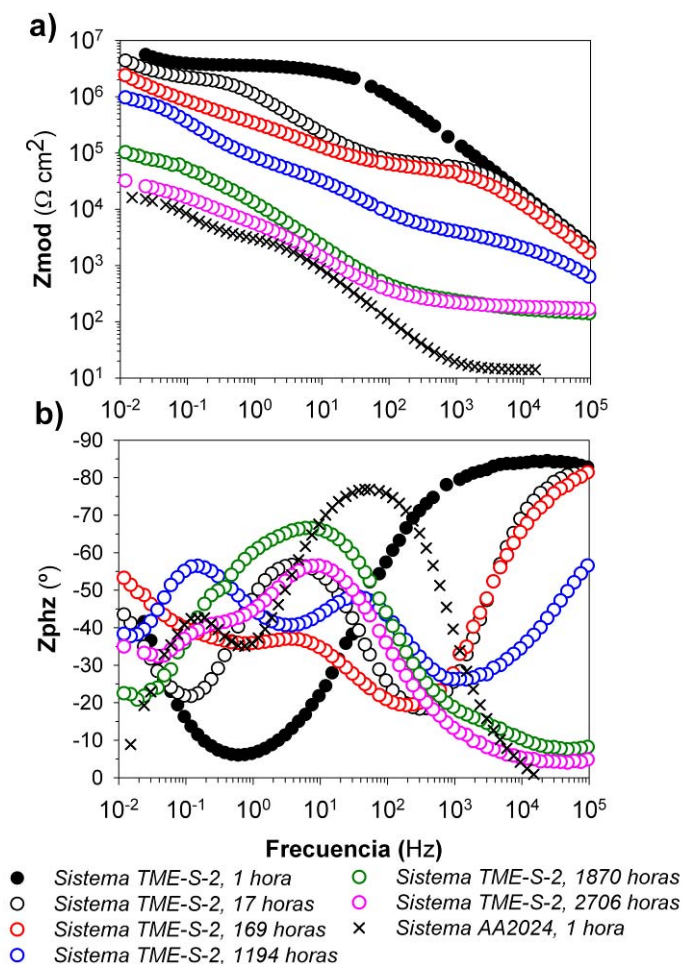


Figura 7.19. Diagramas de Bode, a) Módulo de la impedancia y b) Ángulo de fase del sistema TME-S-2 sin inhibidor en función del tiempo de inmersión en 0,05 M de NaCl. El espectro del sustrato AA2024 desnudo se muestra como referencia

Los tiempos de inmersión son significativamente más largos que los empleados en los estudios electroquímicos de los Capítulos 5 y 6, confirmando la mayor densidad de los recubrimientos y la reducción de la penetración del electrolito hacia el sustrato metálico. A tiempos cortos de inmersión la impedancia a 0,01 Hz es casi tres órdenes de magnitud superior al valor del sustrato desnudo. Tras una hora de inmersión, la impedancia alcanza valores de $3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ con un ángulo de fase en torno a -90° , lo cual confirma la disminución de la porosidad respecto a las composiciones anteriores y el aumento del carácter capacitivo del mismo.

El comportamiento electroquímico del sistema TME-S-2 en función del tiempo muestra la pérdida progresiva de sus propiedades barrera, de forma similar a los recubrimientos TMH y TM-S (Capítulos 5 y 6). Sin embargo, esta pérdida es mucho más lenta, conservando valores de impedancia altos de $\sim 1 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 0,01 Hz hasta más de 1200 horas de inmersión. La observación del área expuesta al electrolito muestra que las primeras señales de corrosión por picaduras no aparecen hasta después de 169 horas. El ángulo de fase a este tiempo de inmersión, Figura 19b, muestra tres constantes, confirmando los procesos de corrosión.

La Figura 7.20 muestra los espectros de impedancia, módulo y ángulo de fase, del sistema multicapa TME-S/Ce con inhibidor en función del tiempo de inmersión en el electrolito 0,05 M NaCl.

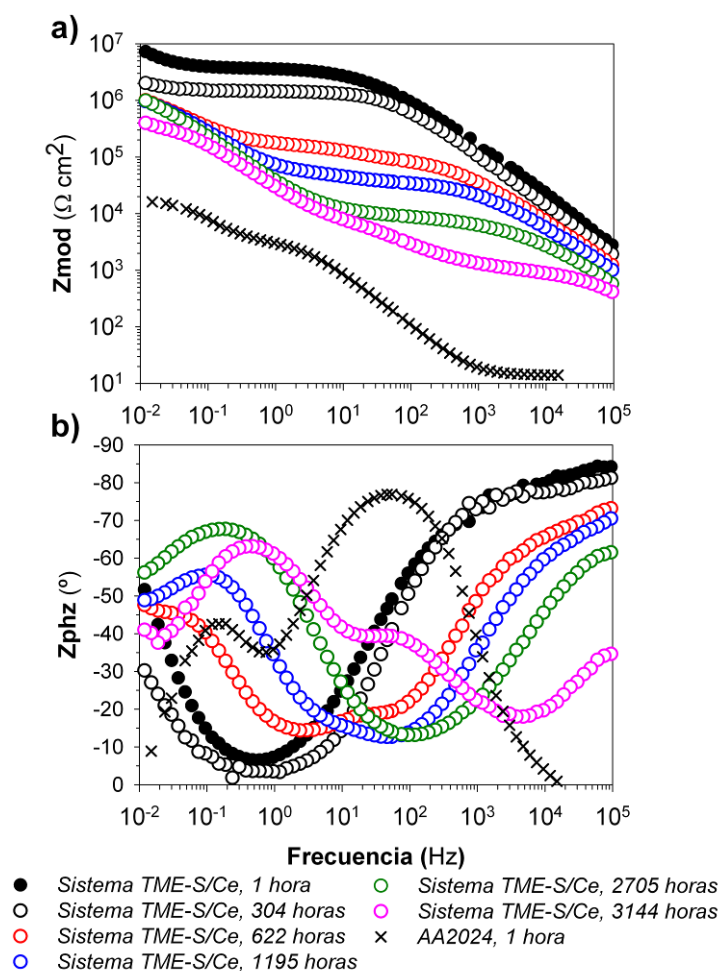


Figura 7.20. Diagramas de Bode, a) Módulo de la impedancia y b) Ángulo de fase, del sistema con inhibidor TME-S/Ce en función del tiempo de inmersión en 0,05 M de NaCl. El espectro del sustrato AA2024 desnudo se muestra como referencia

La respuesta electroquímica del sistema con inhibidor a tiempos cortos de inmersión, 1 hora, es prácticamente la misma que en el sistema TME-S-2. Debido a que el cerio genera porosidad en los recubrimientos, sus propiedades barrera disminuyen; por ello, se considera que el sistema TME-S-2 sin inhibidor, aunque más delgado, es una referencia válida para evaluar la cinética de inhibición y los mecanismos de protección del cerio en el sistema con inhibidor TME-S/Ce.

El comportamiento electroquímico de los sistemas TME-S-2 y TME-S/Ce muestran una evolución diferente en función del tiempo de inmersión. El módulo de la impedancia del sistema TME-S-2 a frecuencias superiores a ~ 10 Hz muestra una significativa disminución de casi dos órdenes de magnitud después de sólo 17 horas, mientras que en el sistema TME-S/Ce sólo después de 304 horas es posible observar una pequeña disminución de la impedancia. En este último caso, la observación directa del ensayo muestra las primeras señales de corrosión después de 600 horas de inmersión. Adicionalmente, la combinación de las capas en el sistema reduce la prematura lixiviación del cerio generando un sistema de protección más eficiente en comparación con los sistemas precedentes.

La gráfica del ángulo de fase (para tiempos cortos de inmersión) presenta una constante de tiempo alrededor $1 \cdot 10^5$ Hz correspondiente al recubrimiento sol-gel, con un comportamiento capacitivo cercano a -90° , y otra a valores de frecuencia bajos ($1 \cdot 10^{-2}$ Hz) asociada con la capa de óxido de aluminio. A tiempos mayores de exposición, el sistema protector TME-S/Ce empieza a degradarse y disminuyen el módulo de impedancia y el ángulo de fase a frecuencias altas. A 2705 horas de inmersión se puede ver un ligero cambio en el ángulo de fase alrededor de $1 \cdot 10^{-2}$ Hz asociado a procesos difusivos en el recubrimiento, pero insuficientes para producir corrosión generalizada. Para tiempos mayores de exposición (3144 horas) aparece una nueva constante de tiempo alrededor de $1 \cdot 10^2$ Hz y la corrosión es más evidente. El módulo de la impedancia a 0,01 Hz se mantiene prácticamente constante y por encima de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a lo largo de todo el tiempo de exposición lo que puede atribuirse al efecto de auto-curado del cerio.

La observación por MOR de ambos sistemas durante la inmersión en el electrolito muestra claramente la diferencia de los mecanismos de protección, reflejados en su comportamiento electroquímico. La Figura 7.21 presenta las fotografías tomadas a tiempos largos de inmersión en el electrolito para los sistemas con y sin inhibidor.

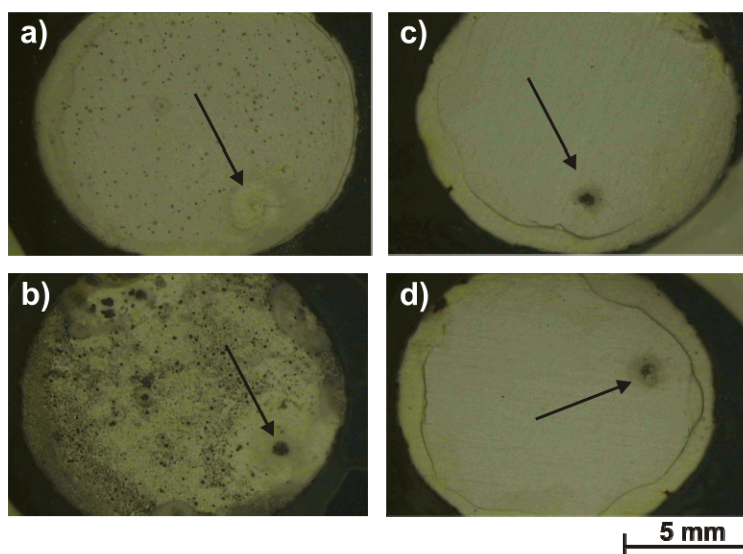


Figura 7.21. Fotografías de MOR de los sistemas TME-S-2 y TME-S/Ce a) y b) Sistema TME-S-2 tras 1930 y 2850 horas de inmersión. c) y d) Sistema TME-S/Ce tras 2330 y 2985 horas de inmersión. Las flechas indican picaduras

En ambos casos la mayor densidad de los recubrimientos generada por el agente de entrecruzamiento permitió prolongar las propiedades barrera, y solo después de tiempos de inmersión superiores a 600 horas se pudieron observar las primeras señales de corrosión. La Figura 7.21a, correspondiente al sistema TME-S-2 tras 1930 horas, muestra varias picaduras sobre la superficie expuesta al electrolito, mientras que la Figura 7.21c del sistema con inhibidor TME-S/Ce, muestra una única picadura tras 2330 horas de inmersión.

Como el sistema TME-S-2 no contiene inhibidores de corrosión, el aumento del tiempo de inmersión aumenta el número y extensión de las picaduras, generando una corrosión generalizada sobre toda la superficie para 2850 horas, Figura 7.21b. Sin embargo, la presencia del cerio en el sistema TME-S/Ce inhibe la corrosión del sustrato, que no muestra señales generalizadas de corrosión después de casi 3000 horas de inmersión, Figura 7.21d.

El comportamiento electroquímico de los sistemas desarrollados en los Capítulos 5 y 6 se ajustó mediante circuitos equivalentes que simulan los procesos corrosivos y permiten interpretar el papel del cerio en los procesos de protección^[16]. Los sistemas TME-S-2 y TME-S/Ce muestran una resistencia muy superior a los recubrimientos TMH y TM. El circuito equivalente más comúnmente usado para sistemas altamente capacitivos y resistentes a la corrosión se muestra en la Figura 7.22a^[17]. En este circuito, formado por dos mallas RC en serie, la primera malla está formada por R_{coat} y CPE_{coat} , que corresponden a la resistencia y capacitancia no ideal asociadas con la respuesta electroquímica del recubrimiento (a altas frecuencias), mientras que la segunda, formada por R_{subs} y CPE_{subs} , son la resistencia y capacitancia no ideal asociadas con la respuesta electroquímica del sustrato metálico (a bajas frecuencias), y que incluye la capa de óxido de aluminio y la transferencia de carga^[18].

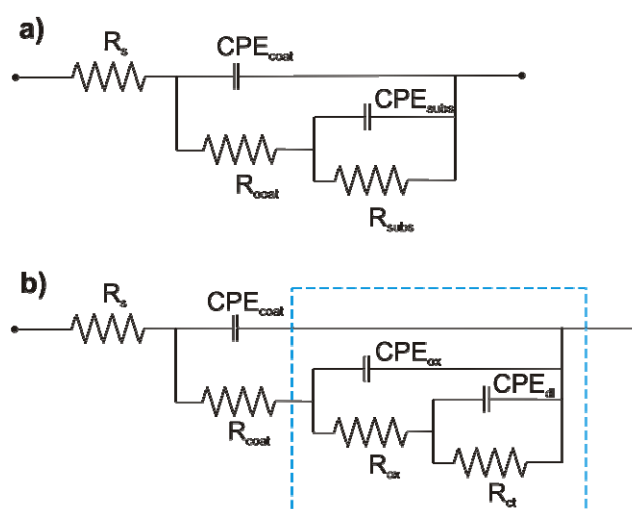


Figura 7.22. Circuitos Equivalentes usados para el ajuste de los resultados de impedancia durante el proceso de corrosión a) dos mallas RC y b) tres mallas RC

Los valores de R_{subs} y CPE_{subs} dependen de variables asociadas al electrolito durante el desarrollo de las medidas de impedancia, tales como la concentración iónica del electrolito, tipos de iones/contraiones, pH y temperatura de la solución.

La Figura 7.23 muestra el espectro de impedancia, diagramas de Bode y Nyquist, del sistema TME-S-2 después de una hora de inmersión en el electrolito. La figura incluye el resultado del ajuste (línea sólida) usando el circuito equivalente de la Figura 7.22a.

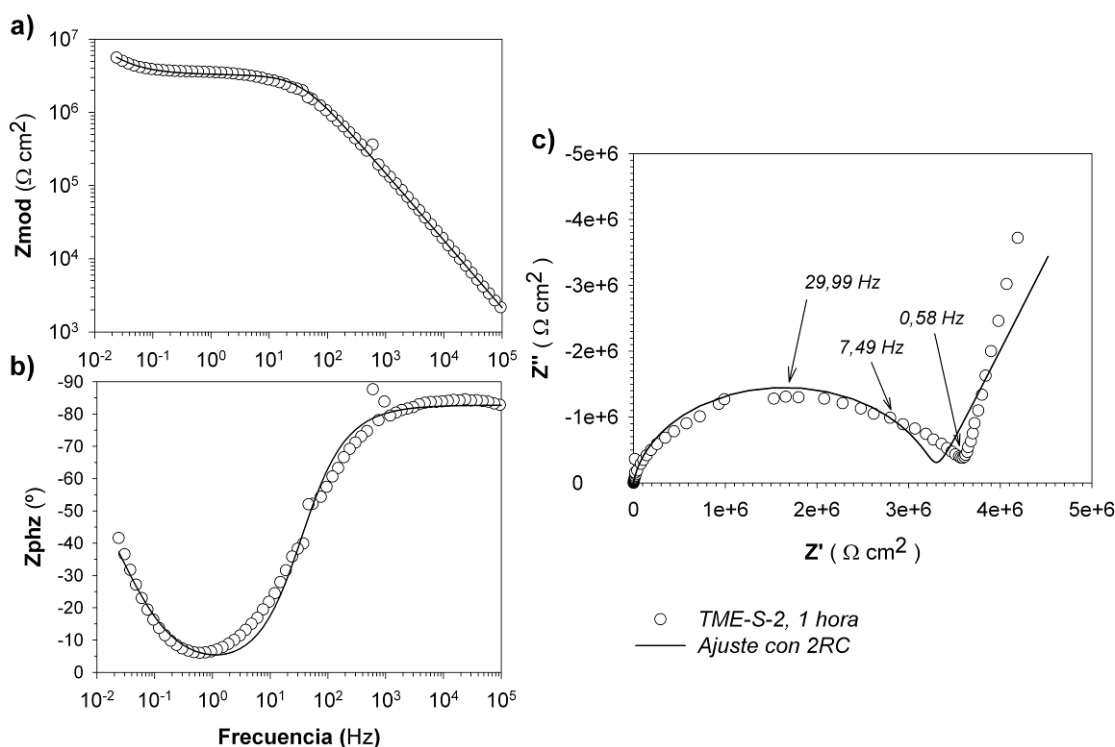


Figura 7.23. Diagramas de Bode, a) Módulo de la impedancia y b) Ángulo de fase, y c) Diagrama de Nyquist del sistema TME-S-2 tras una hora de inmersión en 0,05 M NaCl. La línea continua corresponde al ajuste al circuito equivalente de la Figura 7.22a

El resultado del ajuste para el espectro de impedancia no es totalmente adecuado, aunque se aproxima a los valores reales del espectro. El diagrama de Nyquist, Figura 7.23c, muestra mejor la desviación del ajuste, con un diámetro de arco menor que el correspondiente a los valores reales debido a la asimetría del mismo a frecuencias bajas, entre 29,99 Hz y 0,58 Hz.

Este comportamiento puede deberse a la diferente contribución de la capa natural de óxido de aluminio y a los procesos de corrosión. Por tanto, el circuito equivalente se ha modificado incluyendo un nuevo elemento, tal como ilustra la Figura 7.22b. En este circuito, R_{coat} y CPE_{coat} corresponden a la resistencia y capacitancia asociadas con la respuesta electroquímica del recubrimiento (a altas frecuencias). El elemento RC correspondiente al sustrato, circuito de la Figura 7.22a, se ha dividido en dos mallas RC (cuadro en la Figura 7.22b), la primera con R_{ox} y CPE_{ox} que son la resistencia y capacitancia no ideal de la respuesta electroquímica de la capa de alúmina y, R_{ct} y CPE_{dl} , que son la resistencia de la transferencia de carga y la capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica formada en la intercara metal/electrolito.

La Figura 7.24 muestra el espectro de impedancia, diagramas de Bode y Nyquist, del sistema TME-S-2 después de una hora de inmersión en el electrolito y el resultado del ajuste (línea sólida) usando el circuito equivalente de la Figura 7.22b con tres mallas RC, cuyo resultado muestra una aproximación más cercana al comportamiento real del sistema.

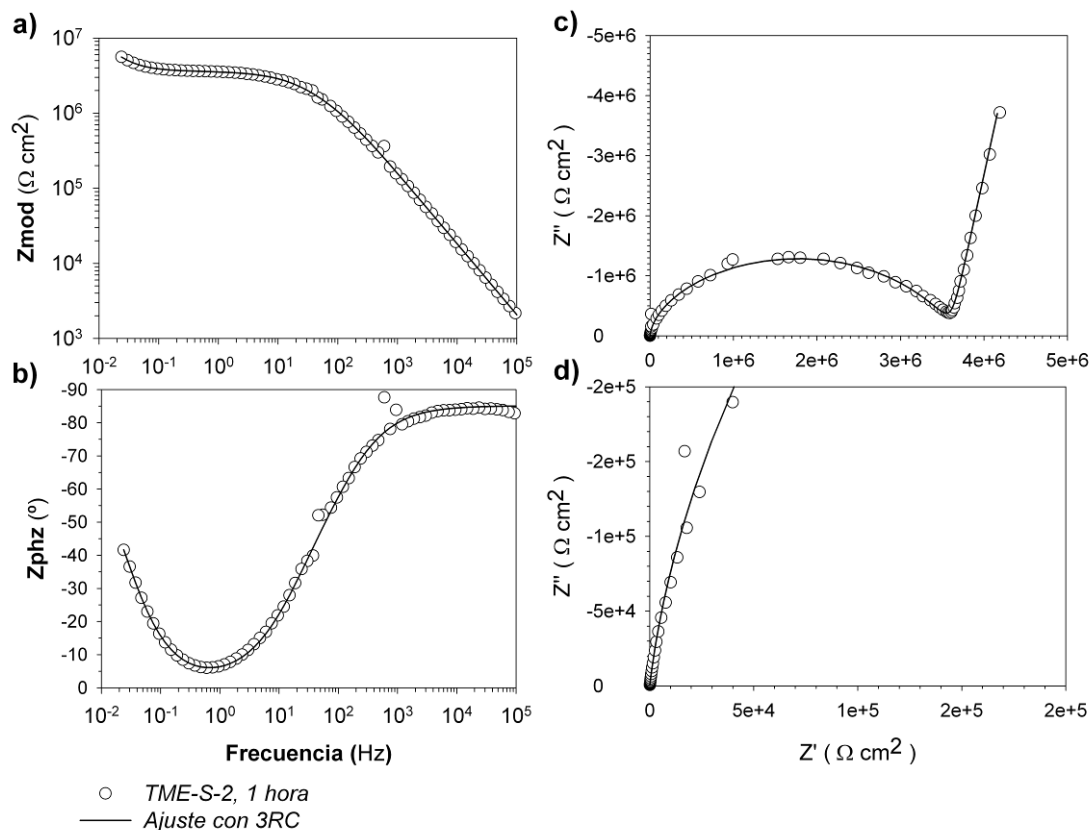


Figura 7.24. Diagramas de Bode, a) Módulo de la impedancia y b) Ángulo de fase, y c) y d) Diagramas de Nyquist del sistema TME-S-2 tras 1 hora de inmersión en 0,05 M de NaCl. La línea continua corresponde al ajuste al circuito equivalente de la Figura 7.22b

Para tiempos cortos de inmersión la diferenciación entre los elementos del circuito equivalente de la Figura 7.22b no es tan evidente. Sin embargo, al aumentar el tiempo de inmersión los espectros de impedancia revelan la presencia de cada elemento y disminuyen el error del ajuste.

La Figura 7.25 presenta el espectro de impedancia, diagramas de Bode y Nyquist, de ambos sistemas, TME-S-2 y TME-S/Ce, tras 17 horas de inmersión en el electrolito. La figura incluye el resultado del ajuste (línea sólida) usando el circuito equivalente de la Figura 7.22b. Los ajustes presentan un error menor del 2% en ambos casos.

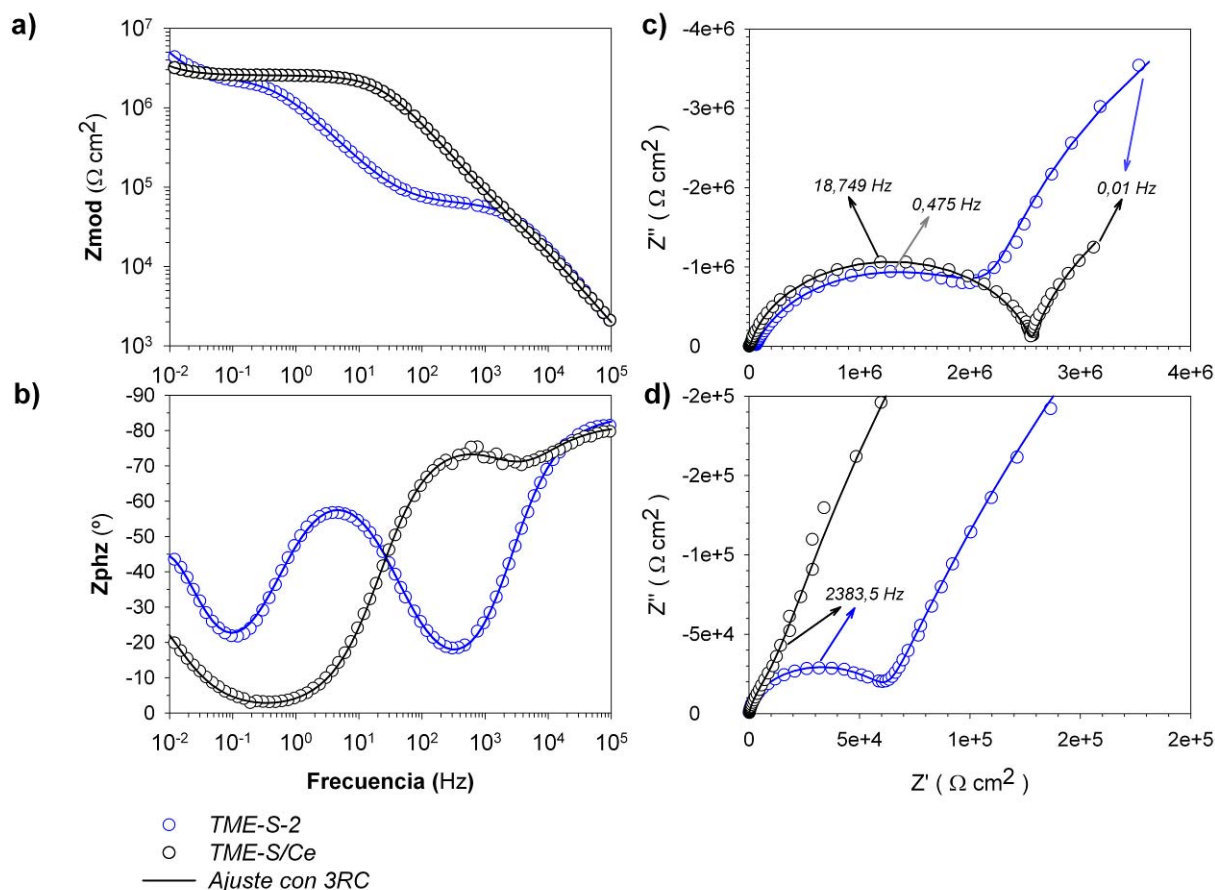


Figura 7.25. Diagramas de Bode, a) Módulo de la impedancia y b) Ángulo de fase, y c) y d) Diagramas de Nyquist del sistema TME-S-2 y TME-S/Ce tras 17 horas de inmersión en 0,05 M de NaCl. La línea continua corresponde al ajuste al circuitos equivalentes de la Figura 7.22b

El módulo de impedancia, Figura 7.25a, del sistema TME-S/Ce es superior en más de dos órdenes de magnitud al sistema TME-S-2 a frecuencias intermedias, ~ 10 Hz. La disminución de las propiedades barrera permite observar las tres constantes de tiempo en el ángulo de fase a frecuencias altas ($\sim 10^5$ Hz), medias ($\sim 10^0$ Hz) y bajas ($< 10^{-2}$ Hz) en el sistema sin inhibidor. En el sistema con cerio es más difícil determinar las constantes de tiempo. El diagrama de Nyquist, Figura 7.25c, muestra dos arcos a bajas frecuencias y la ampliación del diagrama, Figura 7.26d, permite distinguir un tercer arco, en el sistema TME-S-2.

La presencia de las tres constantes de tiempo indica que hay zonas del sustrato expuestas al ataque del electrolito que generan corrosión, sin que eso implique la corrosión general en todo el sustrato (Figura 7.21).

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se utilizó el modelo de 3 mallas RC para el ajuste a circuitos equivalentes de los sistemas TME-S-2 y TME-S/Ce en función del tiempo de inmersión. El estudio de cada elemento del circuito en función del tiempo de inmersión aporta información sobre el tipo de protección y sobre la cinética de protección relacionada con la presencia del cerio en el sistema TME-S/Ce.

La Figura 7.26 muestra la variación de R_{coat} y CPE_{coat} en ambos sistemas en función del tiempo de inmersión. La resistencia R_{coat} , asociada a la protección del recubrimiento, Figura 7.26a, muestra una lenta reducción con el tiempo en ambos sistemas como consecuencia de la porosidad y defectos de los mismos. Sin embargo, el sistema que contiene cerio presenta una resistencia mayor, de al menos un orden de magnitud, en comparación al sistema TME-S-2. De hecho, la principal caída de la resistencia del sistema TME-S/Ce se produce después de 400 horas y se atribuye a la iniciación de la picadura observada en la Figura 7.21 y se mantiene cerca de $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta 3000 horas de inmersión. En el caso del sistema TME-S-2 el inicio de la corrosión se refleja en una caída continua de R_{coat} , aunque el crecimiento rápido de las picaduras se observa en la reducción brusca de R_{coat} a 2000 horas de inmersión.

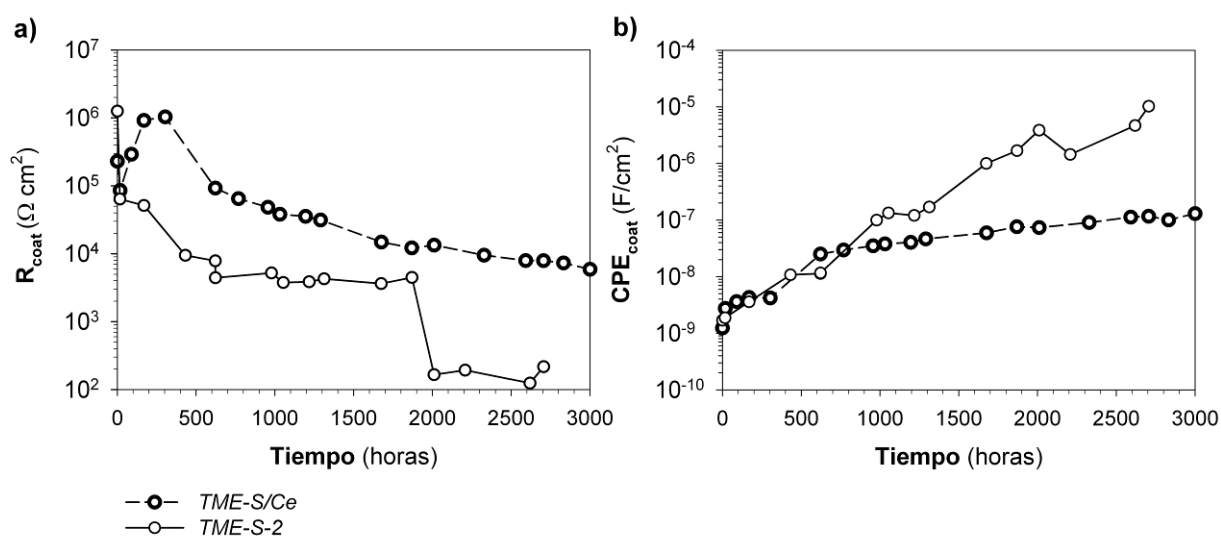


Figura 7.26. Evolución de los valores de a) R_{coat} y b) CPE_{coat} de los sistemas TME-S/Ce y TME-S-2 en función del tiempo de inmersión en 0,05 M NaCl

Este mismo comportamiento se refleja en la evolución de la capacitancia para ambos sistemas, Figura 7.26b, que muestra un lento aumento con el tiempo, mayor y continuo para el sistema TME-S-2. Para el sistema TME-S/Ce, la capacitancia permanece prácticamente constante a $4 \cdot 10^{-7} \text{ F/cm}^2$, e inferior en dos órdenes de magnitud al valor del sistema TME-S-2 al finalizar el ensayo, confirmando que las propiedades protectoras del sistema con inhibidor son muy superiores en comparación al sistema TME-S-2.

Sin embargo, es necesario analizar los elementos relacionados con la capa de alúmina y con el proceso de corrosión para dilucidar el papel del cerio en el proceso de corrosión. La Figura 7.27 muestra la variación de R_{ox} y R_{ct} en ambos sistemas en función del tiempo de inmersión. A tiempos inferiores a ~ 300 horas de inmersión, los valores de R_{ox} y R_{ct} son prácticamente iguales en ambos sistemas y se sitúan en torno a 10^6 y $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. Tras este tiempo, la disminución de R_{ox} y R_{ct} en el sistema TME-S-2 se hace más evidente, alcanzando diferencias de casi un orden de magnitud a partir de 800 horas y de casi dos órdenes de magnitud a partir de 2000 horas de inmersión con respecto al sistema TME-S/Ce.

En el sistema TME-S/Ce, y a pesar de la lenta disminución de R_{ox} , el valor de R_{ct} se mantiene prácticamente constante a lo largo de todo el ensayo en torno a $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. La estabilidad de este valor, a pesar de la picadura presente desde las ~ 400 horas de inmersión (Figura 7.21c), es un indicador de la capacidad del cerio para inhibir los procesos de corrosión, manteniendo la picadura más visible en un estado pasivo durante el ensayo y evitando el crecimiento de otras picaduras donde el electrolito haya estado en contacto con el sustrato metálico. La diferencia de comportamiento frente a la corrosión de los dos sistemas se atribuye por tanto a la presencia del cerio en el sistema TME-S/Ce, capaz de difundir desde la capa intermedia del sistema, lixivarse y precipitar en los puntos donde se está generando la corrosión.

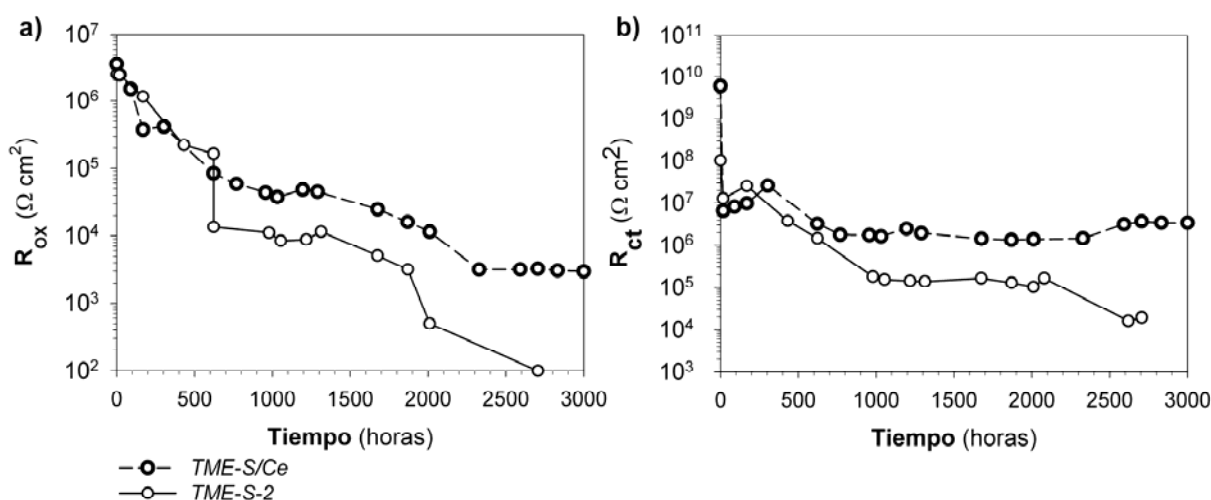


Figura 7.27. Evolución de a) R_{ox} y b) R_{ct} de los sistemas TME-S/Ce y TME-S-2 en función del tiempo de inmersión en 0,05 M NaCl

La Figura 7.28 muestra el análisis MEB de la superficie del sistema TME-S/Ce después del ensayo de impedancia (3130 horas de inmersión) en una zona alejada de la picadura de la Figura 7.21c y 7.21d. Se observa la alta homogeneidad de la capa externa y la aparición de algunas fisuras, Figuras 7.28a y 7.28b. El análisis EDX en las zonas sin fisuras no mostró señales de cerio.

La Figura 7.28b muestra un precipitado en el interior de una fisura (señalado con una flecha). Las Figuras 7.28c a 7.28f son ampliaciones de este precipitado, cuyo análisis EDX reveló un alto contenido de cerio, llegando a valores de Si/Ce de 50/50, muy superiores al valor de la composición nominal Si/Ce de 95/5. El precipitado tiene una apariencia densa y se distribuye a lo largo de la fisura, proporcionando una protección adicional al evitar que el electrolito llegue al sustrato a través de la fisura. La Figura 7.28f muestra que el precipitado rico en cerio está formado por pequeños agregados de ~ 20 nm de diámetro.

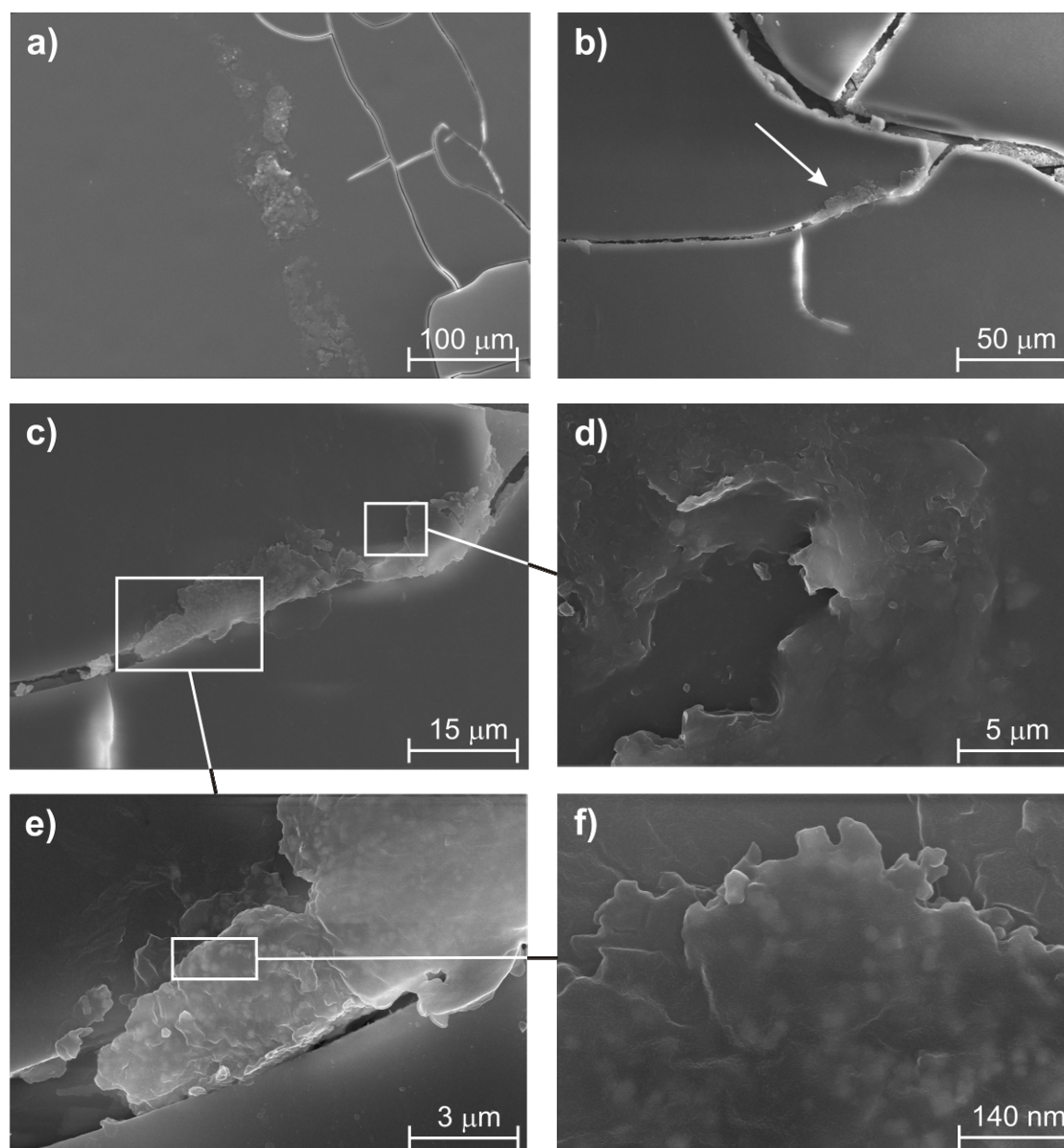


Figura 7.28. Micrografías MEB del sistema TME-S/Ce después del ensayo de impedancia (3130 horas). a) y b) corresponden a zonas representativas del área expuesta y c), d), e) y f) son ampliaciones del precipitado observado en b)

La Figura 7.29 muestra el análisis MEB en zonas próximas a la picadura observada en la Figura 7.21c y 7.21d. El estudio electroquímico demostró que la presencia de la picadura no se refleja en cambios significativos en el valor de R_{ct} , indicando que no es un punto activo de corrosión sino que se mantiene pasivo por la precipitación de compuestos de cerio. Las zonas más cercanas a la picadura, Figura 7.29a, muestran el sustrato desnudo, *punto 4*, y la morfología de varias capas. El *punto 1* corresponde a la capa más externa de TME-S, continua, homogénea y bien adherida a la segunda de TME-S-5Ce con una textura muy porosa, *punto 2*. Las Figuras 7.29b y 7.29c muestran estas mismas texturas en otras zonas inmediatas al defecto. Se puede ver la capa intermedia esponjosa y con una porosidad abierta generada posiblemente por la lixiviación del cerio. El análisis EDX de esta capa mostró SiO_2 , sin muestras evidentes de cerio.

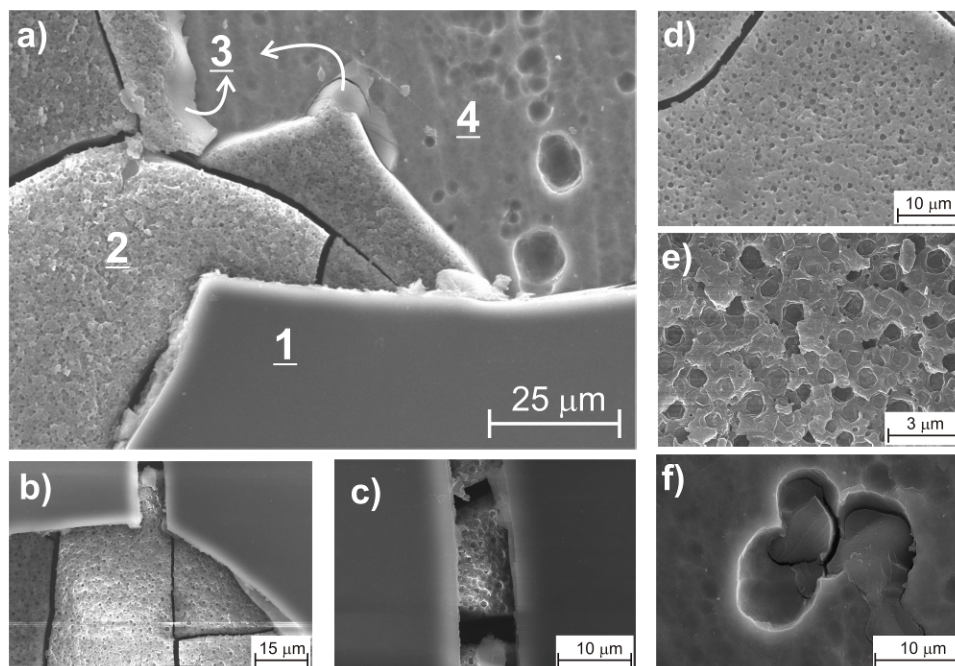


Figura 7.29. Micrografías MEB del sistema TME-S/Ce después del ensayo de impedancia tras 3130 horas. a), b) y c) corresponden a zonas representativas en las inmediaciones de la picadura. d) y e) ampliaciones de la micrografía b) y f) ampliación de la zona 4 en a)

La tercera capa del sistema TME-S/Ce es difícil de distinguir, y podría corresponder al *punto* 3 de la Figura 7.29a. Cabe destacar que esta última capa está muy bien adherida al sustrato metálico a pesar del largo periodo de exposición al electrolito.

Las Figuras 7.29d y 7.29e corresponden a la ampliación de la capa intermedia dopada con cerio de la Figura 7.29b, donde se observa que el tamaño de los poros es de $\sim 1 \mu\text{m}$. La Figura 7.29f corresponde a una zona del interior de la picadura, correspondiente a la parte del sustrato expuesta directamente al electrolito. El análisis EDX reveló la presencia de Si y O, confirmando la existencia parcial de la primera capa del sistema TME-S/Ce que podría proporcionar aún protección como barrera.

La disposición de las capas en el sistema TME-S/Ce y la alta densidad generada por el agente de entrecruzamiento han permitido mejorar sustancialmente las propiedades de protección frente a la corrosión, siendo el sistema adecuado para su escalado a nivel industrial. La compatibilidad del sistema protector con las capas de imprimación y pinturas es un parámetro importante para evaluar las propiedades anticorrosivas del sistema completo de protección y un primer paso para su aplicación industrial.

7.3.4. Caracterización del sistema de protección TME-S-2 y TME-S/Ce con pinturas base epoxi

La Figura 7.30 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas de los sistemas TME-S-2 y TME-S/Ce recubiertas por dos capas de pintura base epoxi, imprimación y acabado. Las curvas de polarización se realizaron sobre la misma área evitando llegar al potencial de picadura. La primera

medida se realizó después de un día de inmersión, debido a que los sistemas son muy aislantes y no permitieron medir el potencial de circuito abierto. A estos tiempos iniciales el tramo pasivo alcanzó los 2 V con densidades de corriente de corrosión en torno a $\sim 10^{-10}$ A/cm², un orden de magnitud inferior a las obtenidas con los sistemas sin pintura. El sistema TME-S-2 muestra una pendiente menor tomando como referencia los valores de potencial a densidades de corriente entre 10^{-9} y 10^{-8} A/cm², donde la reacción anódica empieza a forzarse. Desde este punto de vista, el sistema TME-S/Ce presenta mejores propiedades barrera evitando que la reacción anódica se desarrolle.

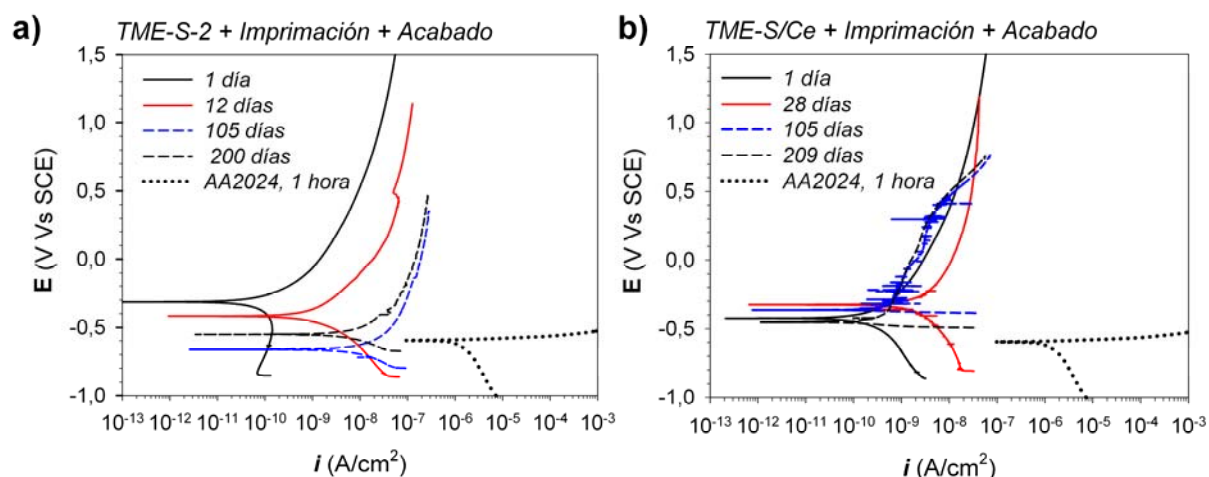


Figura 7.30. Curvas de polarización potenciodinámicas en función del tiempo de inmersión en NaCl 0,05 M de: a) Sistema TME-S-2 y b) Sistema TME-S/Ce, en comparación con el sustrato sin recubrimiento

La penetración del electrolito se hace más evidente para el sistema TME-S-2 al aumentar el tiempo de inmersión. Los procesos de corrosión aumentan la i_{corr} y el desplazamiento del valor de E_{corr} a valores menos nobles. La Figura 7.31 ilustra de forma general el comportamiento del sistema TME-S-2 en función del tiempo.

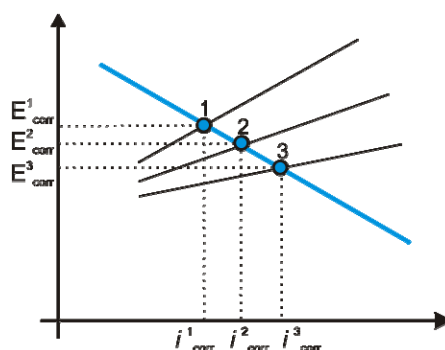


Figura 7.31. Esquema de evolución de E_{corr} del sistema TME-S-2 pintado en función del tiempo de inmersión en NaCl 0,05 M.

El punto 1 corresponde al estado inicial del proceso, donde las reacciones de oxidación y de reducción definen un valor inicial de E^1_{corr} y de i^1_{corr} . Al aumentar el tiempo de inmersión se generan

nuevos ánodos que hacen que la corriente aumente y el potencial de corrosión se desplace a valores menos nobles. La ausencia de inhibidor hace que la curva se vaya desplazando lentamente llegando a los puntos 2 y 3.

Las curvas de polarización obtenidas para el sistema TME-S/Ce recubierto con las pinturas en función del tiempo, Figura 7.30b, muestran un comportamiento diferente. Después de 28 días, la curva de polarización muestra un aumento de la densidad de corriente de corrosión, pero el potencial de corrosión se hace ligeramente más noble y la pendiente del tramo de pasividad es mayor en comparación a la respuesta inicial tras un día de inmersión, confirmando la excelente resistencia del recubrimiento. La presencia del cerio en el sistema TME-S/Ce mantiene la pasividad de los ánodos generados durante la polarización debido a la penetración del electrolito a través de la propia porosidad y defectos del sistema. De hecho, la penetración del electrolito permite la difusión del cerio y su precipitación en los puntos de corrosión. La Figura 7.32 ilustra el mecanismo de inhibición catódica del cerio en función del tiempo. El punto 1 corresponde al estado inicial del sistema. La participación del cerio en la reacción catódica de la semi-celda del proceso de corrosión genera una disminución de la velocidad de corrosión como se muestra en la figura con la línea punteada roja. Este desplazamiento supone un i_{corr} y E_{corr} menores y explica el comportamiento de las curvas de polarización del sistema TME-S/Ce a 105 y 209 días de inmersión.

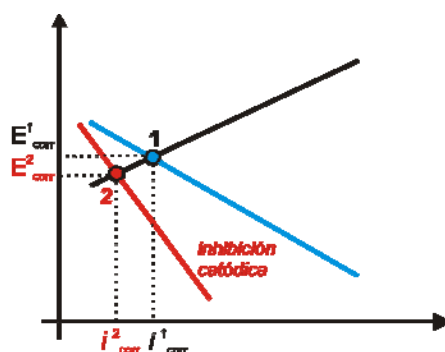


Figura 7.32. Esquema de la evolución de E_{corr} del sistema TME-S/Ce pintado en función del tiempo de inmersión en NaCl 0,05 M

Ambos sistemas proporcionan buenas propiedades barrera hasta 200 días de inmersión en el electrolito; en el caso del sistema TME-S-2, con tramos pasivos de ~ 1 V y densidades de corriente de corrosión en torno a 10^{-8} A/cm², dos órdenes de magnitud menores al sustrato en su estado inicial. El sistema TME-S/Ce muestra mejores resultados como consecuencia de su mayor espesor y de la presencia del cerio, conservando densidades de corriente de corrosión de 10^{-10} A/cm², cuatro órdenes de magnitud menores al sustrato desnudo.

Sobre estos mismos sistemas se realizaron ensayos normalizados de adherencia en seco y Drop Test, para estudiar la adherencia en húmedo y la capacidad de inhibición del cerio en el sistema TME-S/Ce con y sin pintura.

La Figura 7.33 muestra la superficie del sistema TME-S/Ce antes y después de la deposición de las pinturas. La figura muestra también los resultados del ensayo de adhesión de la pintura.

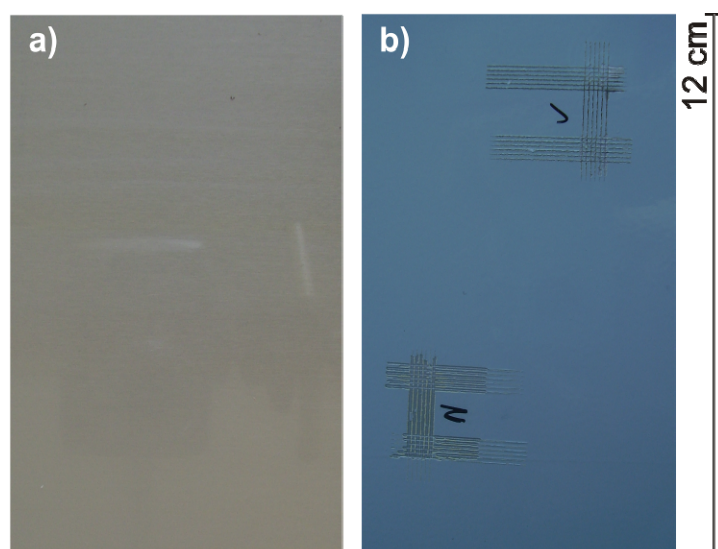


Figura 7.33. Fotografías de MOR del sistema inhibido a) antes y b) después, de la deposición de la pintura. La figura incluye el ensayo de adherencia de la pintura

Cabe destacar el excelente aspecto del sustrato pintado sin presencia de defectos ni rugosidades. Adicionalmente, los surcos realizados en el ensayo muestran una adherencia aceptable, con un valor GT-2 de acuerdo a la ISO 2409. La norma determina como máximo daño un valor GT 5 y como excelente el GT-1.

La Figura 7.34 muestra los resultados del ensayo de Drop Test del AA2024 desnudo y del sistema TME-S/Ce pintado tras la exposición en NaCl al 0,5M. Las imágenes muestran la aparición de productos de corrosión en el panel de AA2024 desnudo desde las primeras horas de exposición. En el sistema TME-S/Ce pintado no hay formación de productos de corrosión.

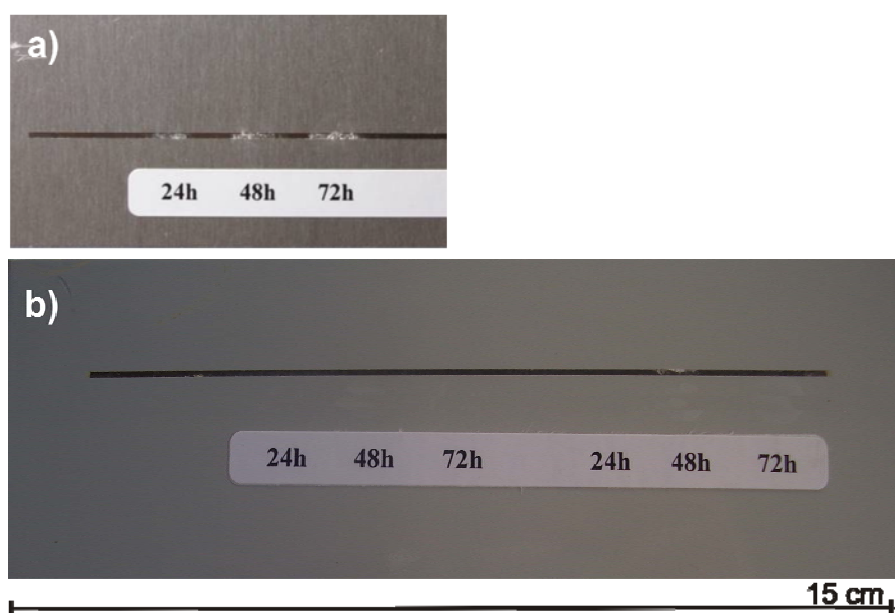


Figura 7.34. Fotografías del ensayo Drop Test a) AA2024 y b) Sistema TME-S/Ce pintado

La Figura 7.35 muestra en detalle las zonas expuestas para sistema el TME-S/Ce con y sin pinturas a diferentes intervalos de tiempo de inmersión. La Figura 7.35a corresponde al AA2024 desnudo usado como referencia, mostrando corrosión generalizada sobre todo el corte y la acumulación de productos de corrosión después de 24 horas de exposición al electrolito. En el caso del sistema TME-S/Ce para ambos casos, con y sin pintura, las fotografías no mostraron picaduras ni corrosión agresiva. Sólo después de 72 horas de exposición al electrolito pueden verse las primeras señales de corrosión en el sistema sin pintura (flechas negras sobre la fotografía, Figura 7.35f). Las flechas amarillas indican la presencia de precipitados de color amarillo correspondientes a la difusión y precipitación del cerio, confirmando su lixiviación para la protección del defecto de 1 mm de ancho.

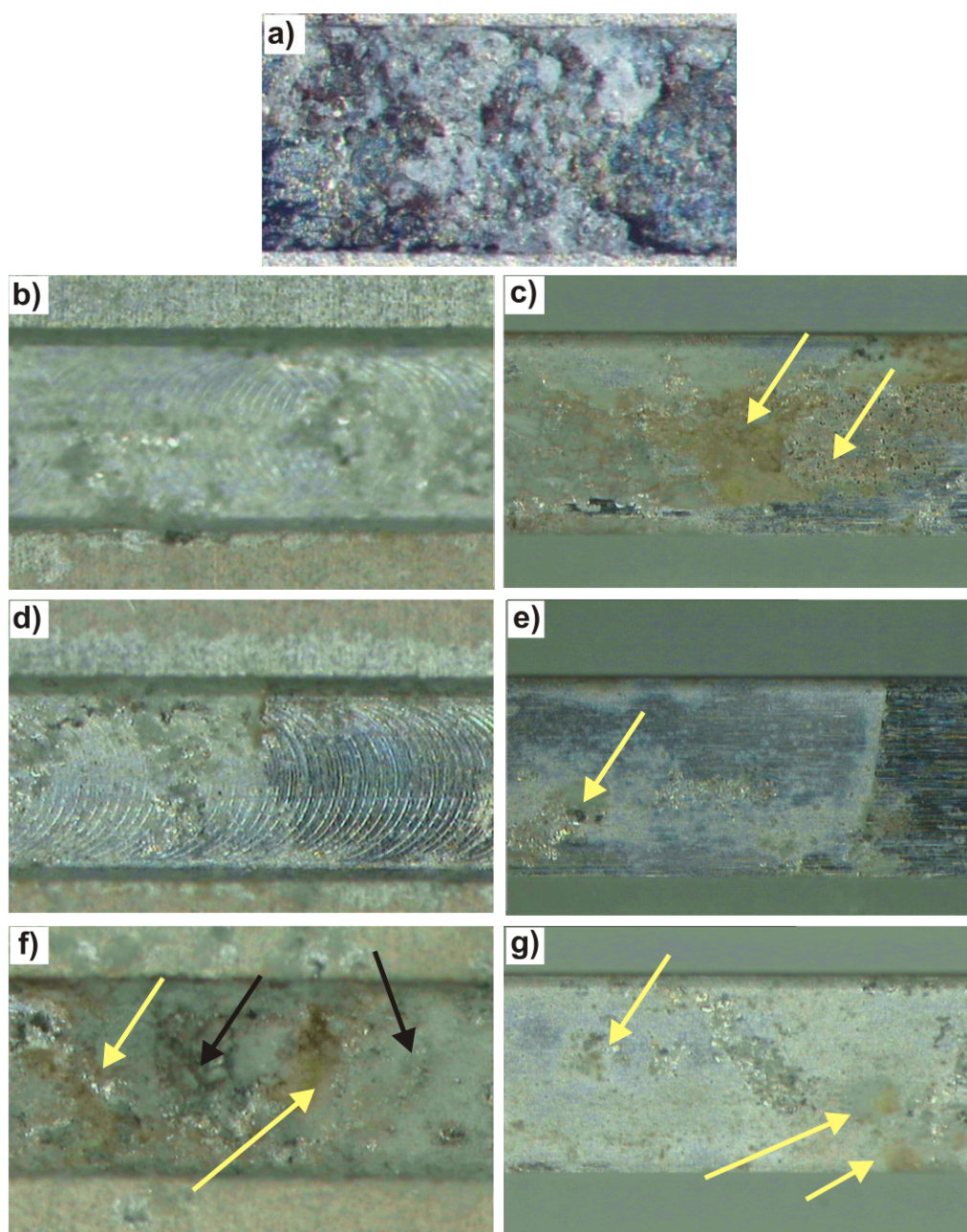


Figura 7.35. Fotografías del ensayo Drop Test a) referencia AA2024 desnudo tras 24 horas de inmersión b), d) y f) Sistema TME-S/Ce sin pintura a 24, 48 y 72 horas de exposición a NaCl al 0,5M; c), e) y g) Sistema TME-S/Ce con pinturas a 24, 48 y 72 horas de exposición a NaCl 0,5M. Las flechas amarillas indican precipitados amarillos y las negras acumulación de productos de corrosión

Durante el ensayo se observó una mayor acumulación de precipitados entre la zona del corte y el recubrimiento, debido a que esta zona es susceptible a corrosión por rendija. Tras 72 horas se observó algo de deslaminación del recubrimiento en las zonas próximas al corte.

Estos primeros ensayos demuestran las buenas propiedades de adherencia y protección activa del sistema multicapa TME-S/Ce, que lo convierten en un buen candidato para su escalado industrial en demostradores reales.

7.3.5. Escalado industrial de recubrimientos multicapas TME-S/Ce

Se ha demostrado que el sistema TME-S/Ce muestra una alta potencialidad frente a la corrosión, proporcionando protección activa. Sin embargo, el escalado de estos recubrimientos por pulverización automática requiere el ajuste de diversos parámetros relacionados con la estabilidad del sol precursor, la reducción de la duración de los tratamientos térmicos y la afinidad con las pinturas. En particular, es necesario escalar la síntesis de los soles y alcanzar una estabilidad por tiempos de los soles de al menos una semana.

El sol precursor se modificó para obtener un alto grado de polimerización orgánica inicial y así reducir el tiempo del tratamiento térmico de los recubrimientos. Para ello, el sol TME-S se diluyó en etanol absoluto hasta el 30 % en volumen desde la concentración inicial y se trató a 65 °C para promover el proceso de polimerización en líquido del enlace C=C (proveniente del MPS y EGDMA) vía radicales libres a través de la descomposición térmica del AIBN^[13b].

La Figura 7.36 muestra la evolución de la viscosidad del sol en función del grado de polimerización obtenido durante el tratamiento térmico a 65 °C del sol TME-S diluido al 30% vol.

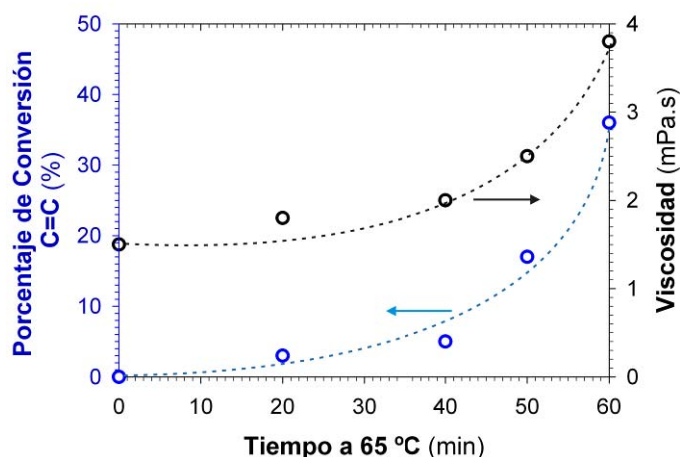


Figura 7.36. Evolución de la polimerización del doble enlace C=C y la viscosidad del sol TME-S-30% en volumen durante el tratamiento térmico a 65 °C

La polimerización orgánica del sol se midió a través de la disminución de la intensidad de la banda a 1639 cm⁻¹ del enlace C=C en el espectro FTIR-ATR respecto a las bandas del C=O a 1705, 120 y 1732 cm⁻¹. La viscosidad aumenta con el grado de polimerización orgánica. La viscosidad del

sol TME-S diluido es $\sim 1,5$ mPa.s respecto a los ~ 6 mPa.s del sol TME-S sin diluir. La polimerización después de una hora a 65°C permite obtener un sol con un 35% de polimerización orgánica y una viscosidad de 3,8 mPa.s.

La polimerización en líquido supone una ventaja para el proceso de deposición por pulverización automática debido a la baja viscosidad de los soles de partida. La deposición por pulverización genera una evaporación acelerada del solvente y los soles poco viscosos presentan mejor homogeneidad y menor presencia de defectos.

Con el fin de prolongar la estabilidad del sol se seleccionó una polimerización del 20%. La Figura 7.37 muestra la evolución de la viscosidad del sol TME-S al 30% en volumen sin polimerización en líquido y con una polimerización del 20%^[13b].

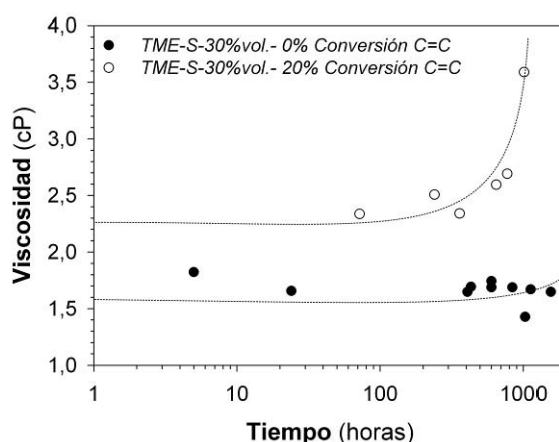


Figura 7.37. Evolución de la viscosidad del sol TME-S al 30% volumen con 0% y 20% de polimerización orgánica en función del tiempo de almacenamiento a 5°C

El sol polimerizado mantiene sus propiedades reológicas ($\sim 2,3$ mPa.s) hasta unas 400 horas de almacenamiento, mientras que el sol sin polimerizar se mantiene estable por más de 1000 horas. La diferencia del comportamiento radica en que la activación de la polimerización acelera las reacciones de policondensación.

Posteriormente, el sol polimerizado al 20% se añadió 5% molar en cerio para producir el sistema multicapa TME-S/Ce. Se prepararon 5 litros de cada sol precursor y se depositó el recubrimiento multicapa por pulverización automática en el centro Fraunhofer Gesellschaft IPA (Stuttgart, Alemania) con tratamientos térmicos intermedios de 1 hora a 120°C y un tratamiento final de 2 horas a 120°C .

La Figura 7.38 muestra el robot utilizado para la deposición automática de los soles híbridos, y los recubrimientos obtenidos en diferentes fases del proceso. Las Figuras 7.38b y 7.38c corresponden a ensayos de mojabilidad sobre acero inoxidable antes y después del tratamiento térmico, respectivamente. La Figura 7.38d corresponde a la deposición de la primera capa sin cerio TME-S sobre sustratos de AA2024. Después de depositar las tres capas híbridas, se aplicaron las capas de imprimación y de acabado superficial. En la Figura 7.38e se observan los sustratos después de la deposición de la capa de imprimación con una excelente adherencia.

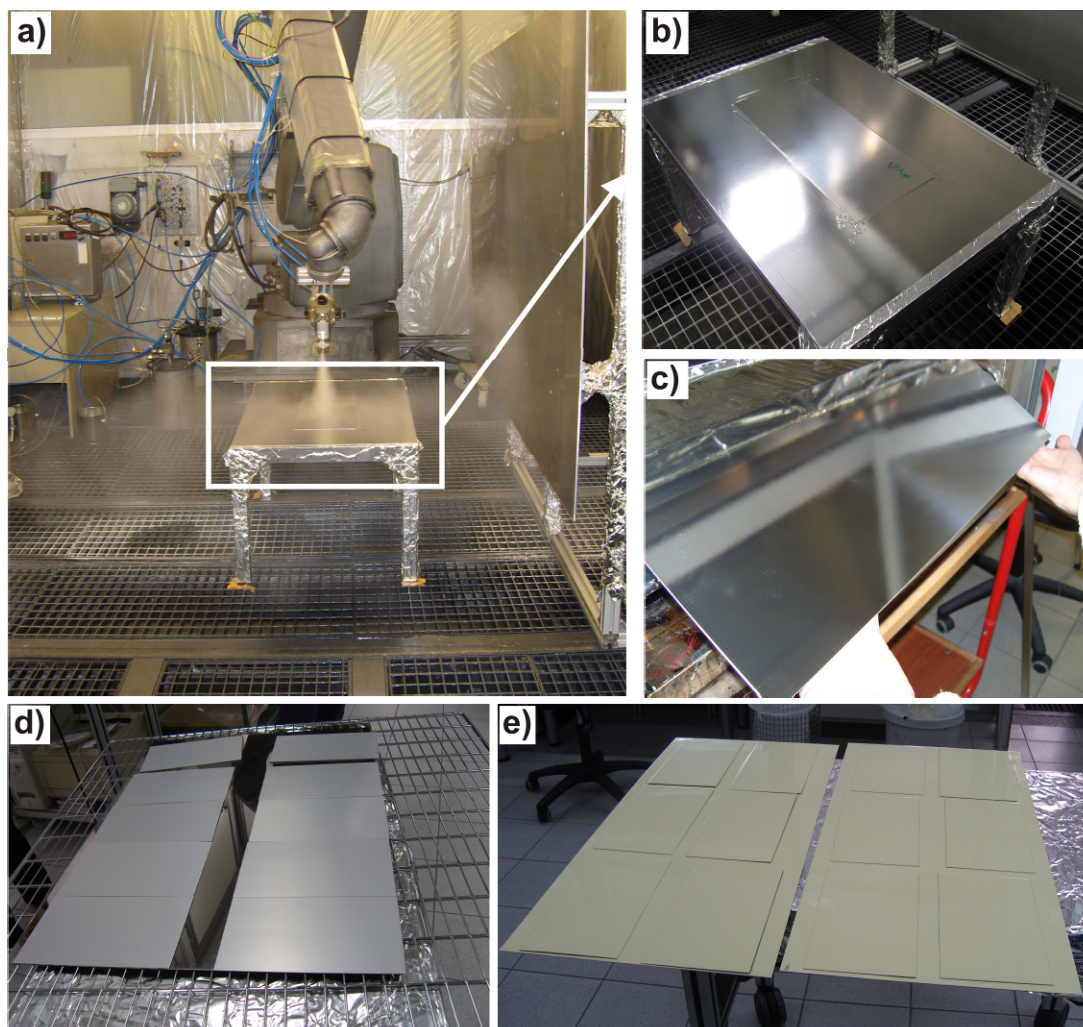


Figura 7.38. Fotografías del escalado de los recubrimientos híbridos por pulverización automática: a) Pulverización con el robot, b) y c) Pruebas de mojado sobre acero antes y después del tratamiento a 120°C por 1 hora, d) Monocapa del sol TME-S sobre paneles de AA2024 y e) Sistema multicapa TME-S/Ce con la capa de imprimación (SEEVENAX-Primer 313-LN 79396, espesor: 25 μm)

La deposición por pulverización automática permitió obtener recubrimientos en monocapa de 6 μm y de 18 μm para el sistema de tres capas TME-S/Ce. La Figura 7.39 muestra los resultados de adherencia del recubrimiento en seco, por rayado y por flexión.

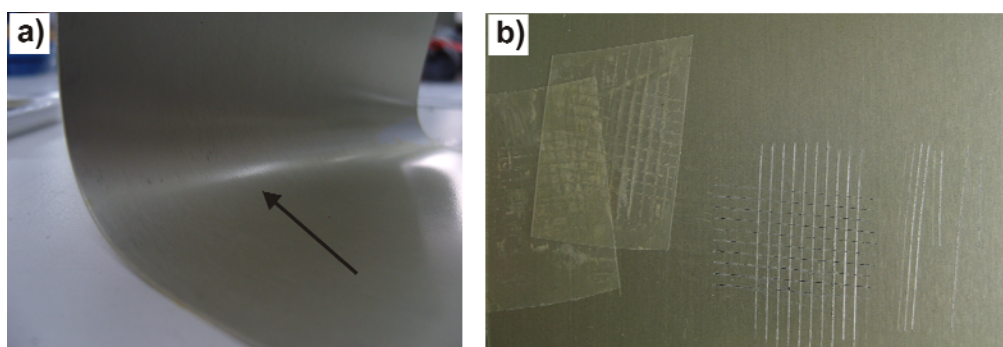


Figura 7.39. Fotografías de MOR del ensayo de adherencia con un resultado GT-1 de acuerdo a la ISO 2409

La Figura 7.39a muestra el recubrimiento multicapa TME-S/Ce se sometió a deformación para probar la adherencia. La flecha indica la zona de flexión y la excelente respuesta del recubrimiento a la deformación, sin señales de desprendimiento del sustrato. La Figura 7.39b se aprecia el resultado del ensayo de adhesión de acuerdo a la ISO 2409, con un valor de GT-1, calificado como excelente.

7.4. CONCLUSIONES PARCIALES

Se han preparado recubrimientos sol-gel híbridos con alto contenido de orgánico a partir de tetraetoxisilano (TEOS), [3-metacriloxipropil]-trimetoxisilano (MPS), nanopartículas de SiO_2 y la incorporación del agente de entrecruzamiento etilenglicoldimetacrilato (EGDMA). Los soles se doparon con concentraciones de cerio entre 1 y 9 % atómico respecto al silicio.

La viscosidad de los soles aumenta con la concentración de cerio. Una concentración de 5% molar de cerio proporciona una estabilidad del sol de al menos 100 horas a 5 °C. Los espectros UV-Vis muestran que el cerio, independientemente de la concentración, se encuentra en los recubrimientos en estado iónico como Ce^{3+} . Tanto el análisis termogravimétrico como el de espectroscopía infrarroja indican la presencia de un volumen de porosidad creciente al aumentar el contenido de cerio.

El estudio físico-químico de los soles y recubrimientos permitió identificar la composición que presenta el mejor compromiso entre el efecto inhibitor del cerio, la estabilidad del sol y la porosidad residual situándolo en la concentración del 5% molar de cerio, obteniéndose a la vez una alta reticulación y una polimerización orgánica del recubrimiento superior al 40%.

Los recubrimientos que combinan capas con y sin inhibidor mostraron un excelente comportamiento frente a la corrosión. El sistema con inhibidor prolonga las propiedades barrera para tiempos largos de exposición al electrolito, a la vez que disminuye la cinética de corrosión del AA2024 gracias al efecto de auto-curado del cerio, conservando sus propiedades protectoras hasta más de 3000 horas de inmersión en NaCl 0,05 M.

La comparación de sistemas multicapa con y sin inhibidor demuestran el efecto de auto-curado que proporcionan los iones de cerio. El sistema sin cerio ofrece unas buenas propiedades barrera contra la corrosión, pero solo como una barrera física frente al electrolito. La inevitable penetración del electrolito a través de la porosidad residual se traduce en una lenta pero continua degradación del sistema de protección. La incorporación de una capa adicional dopada con cerio entre dos que no contienen inhibidor modifica significativamente el comportamiento frente a la corrosión. Por un lado, mejora las propiedades barrera por el aumento del espesor, y por otro, los iones cerio actúan como inhibidores en el momento en que se inicia el proceso de corrosión. Sin embargo, periodos muy prolongados de inmersión originan la lenta degradación del sistema de protección.

La aplicación de pinturas de imprimación y acabado mejoran las propiedades barrera del sistema, aislando totalmente al sustrato del electrolito durante mas de 200 días de inmersión en NaCl 0,05M.

El sistema multicapa TME-S/Ce fue seleccionado para realizar su escalado como etapa previa a una posible aplicación industrial. En el proceso de escalado se obtuvieron 5 litros de cada sol precursor que se utilizaron para escalar la deposición por pulverización automática y obtener recubrimientos en monocapa de 6 μm y en multicapas de 18 μm .

El sistema TME-S/Ce muestra una buena adherencia a las pinturas base epoxi con un valor GT-2 de acuerdo a la ISO 2409 cuando se deposita por inmersión. Los ensayos de adherencia sobre el sistema TME-S/Ce depositado por pulverización automática mostraron el máximo valor (GT-1) según la norma ISO 2409. Adicionalmente, quedó demostrada la capacidad del cerio para difundirse en defectos hasta de 1 mm.

REFERENCIAS

- [1] a) C. M. Bertelsen and F. J. Boerio, *Progress in Organic Coatings* **2001**, 41, 239-246; b) P. Innocenzi, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 316, 309-319; c) P. Innocenzi and G. Brusatin, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, 333, 137-142; d) C. Wu, Y. Wu, T. Xu and W. Yang, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2006**, 352, 5642-5651; e) M. Tomozawa, Y. K. Lee and Y. L. Peng, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, 242, 104-109; f) N. Viart, D. Niznansky and J. L. Rehspringer, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1997**, 8, 183-187; g) G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou and F. Zhang, *Materials Research Bulletin* **2001**, 36, 2127-2139; h) A. Jitianu, A. Britchi, C. Deleanu, V. Badescu and M. Zaharescu, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 319, 263-279; i) S. K. Medda, D. Kundu and G. De, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, 318, 149-156.
- [2] S. A. Pellice, R. J. J. Williams, I. Sobrados, J. Sanz, Y. Castro, M. Aparicio and A. Durán, *Journal of Materials Chemistry* **2006**, 16, 3318-3325.
- [3] A. Chmel, E. K. Mazurina and V. S. Shashkin, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1990**, 122, 285-290.
- [4] a) N. Viart and J. L. Rehspringer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1996**, 195, 223-231; b) R. M. Almeida, *Physical Review B* **1992**, 45, 161-170.
- [5] a) A. Fidalgo and L. M. Ilharco, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2001**, 283, 144-154; b) Z. Sassi, J. C. Bureau and A. Bakkali, *Vibrational Spectroscopy* **2002**, 28, 299-318.
- [6] a) N. Primeau, C. Vautey and M. Langlet, *Thin Solid Films* **1997**, 310, 47-56; b) J. Gallardo, A. Durán, D. Di Martino and R. M. Almeida, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2002**, 298, 219-225.
- [7] N. C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, Y. Castro, M. Aparicio and A. Durán, *Surface and Coatings Technology* **2009**, 203, 1897-1903.
- [8] P. Innocenzi, G. Brusatin, S. Licoccia, M. L. Di Vona, F. Babonneau and B. Alonso, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 4790-4797.
- [9] X. Zhong, Q. Li, J. Hu, X. Yang, F. Luo and Y. Dai, *Progress in Organic Coatings* **2010**, 69, 52-56.
- [10] a) I. Strawbridge and P. F. James, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1986**, 86, 381-393; b) M. Guglielmi, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **1997**, 8, 443-449.
- [11] S. Pellice, P. Galliano, Y. Castro and A. Durán, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, 28, 81-86.
- [12] Y. R. Liu, Y. D. Huang and L. Liu, *Composites Science and Technology* **2007**, 67, 2864-2876.
- [13] a) M. C. Matos, L. M. Ilharco and R. M. Almeida, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, 147-148, 232-237; b) N. C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, Y. Castro, M. Aparicio and A. Durán, *Surface and Coatings Technology* **2009**, 203, 1897-1903.
- [14] a) R. Reisfeld, J. Hormodaly and B. Barnett, *Chemical Physics Letters* **1972**, 17, 248-251; b) R. Reisfeld, H. Minti, A. Patra, D. Ganguli and M. Gaft, *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1998**, 54, 2143-2150; c) R. Reisfeld, A. Patra, G. Panczer and M. Gaft, *Optical Materials* **1999**, 13, 81-88; d) S. Aubonnet and C. C. Perry, *Journal of Alloys and Compounds* **2000**, 300, 224-229; e) H. L. Smith and A. J. Cohen, *Phys. Chem. Glasses* **1963**, 4, 173-187; f) C. K. Jorgensen and J. Brinen, *Research Notes* **1963**, 629; g) A. Patra, D. Kundu and D. Ganguli, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1997**, 9, 65-69; h) U. Opara Krašovec, B. Orel, A. Šurca, N. Bukovec and R. Reisfeld, *Solid State Ionics* **1999**, 118, 195-214; i) Y. Ishii, K. Arai, H. Namikawa, M. Tanaka, A. Negishi and T. Handa, *Journal of the American Ceramic Society* **1987**, 70, 72-77; j) A. Paul, M. Mulholland and M. S. Zaman, *Journal of Materials Science* **1976**, 11, 2082-2086.
- [15] N. C. Rosero-Navarro, P. Figiel, R. Jedrzejewski, A. Biedunkiewicz, Y. Castro, M. Aparicio, S. A. Pellice and A. Durán, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2010**, 54, 301-311.
- [16] a) N. C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, A. Durán and M. Aparicio, *Corrosion Science* **2008**, 50, 1283-1291; b) N. C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, A. Durán, S. Ceré and M. Aparicio, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2009**, 52, 31-40.

[17] a) P. Campestri, E. P. M. v. Westing, A. Hovestad and J. H. W. d. Wit, *Electrochimica Acta* **2002**, 47, 1097-1113; b) M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, K. A. Yasakau, I. M. M. Salvado and M. G. S. Ferreira, *Electrochimica Acta* **2005**, 51, 208-217.

[18] N. C. Rosero-Navarro, L. Paussa, F. Andreatta, Y. Castro, A. Durán, M. Aparicio and L. Fedrizzi, *Progress in Organic Coatings* **2010**, 69, 167-174.

CAPÍTULO 8. RECUBRIMIENTOS VÍTREOS DE

ÓXIDO DE CERIO

8. RECUBRIMIENTOS VÍTREOS DE ÓXIDO DE CERIO

8.1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos híbridos obtenidos por sol gel han permitido obtener capas de varias micras (6 – 18 μm) con buenas propiedades barrera. La incorporación del nitrato de cerio potencia las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos, otorgándoles un sistema de protección activo. Sin embargo, la incorporación del dopante en la matriz híbrida sol-gel conlleva la modificación de sus propiedades influyendo especialmente en la porosidad y estabilidad del material.

La capacidad del cerio como inhibidor está bien demostrada y por ello se ha utilizado ampliamente como precursor de capas de conversión para la protección frente a la corrosión de diversos sustratos metálicos. Los primeros estudios se realizaron con la simple inmersión de sustrato de aluminio en soluciones salinas de sales de elementos lantanidos^[1]. En el caso del cerio, se obtuvieron los niveles más elevados de inhibición del proceso de corrosión cuando los iones de Ce^{3+} se añaden en forma de CeCl_3 ^[2]. La protección consiste en la formación de una capa compacta de óxidos e hidróxidos de cerio. Posteriormente, los estudios de capas de conversión de cerio se orientaron a reducir los tiempos de inmersión para su formación, utilizando agentes de precipitación como el peróxido de hidrógeno^[3], o polarizaciones galvanostáticas^[4], reduciendo el tiempo para formar la capa a minutos.

En el caso del AA2024 o en aleaciones de aluminio con intermetálicos ricos en Cu, el mecanismo se basa en la oxidación del cerio en la superficie de la aleación, donde la diferencia de potencial entre los intermetálicos y el aluminio favorece las reacciones, Figura 8.1.

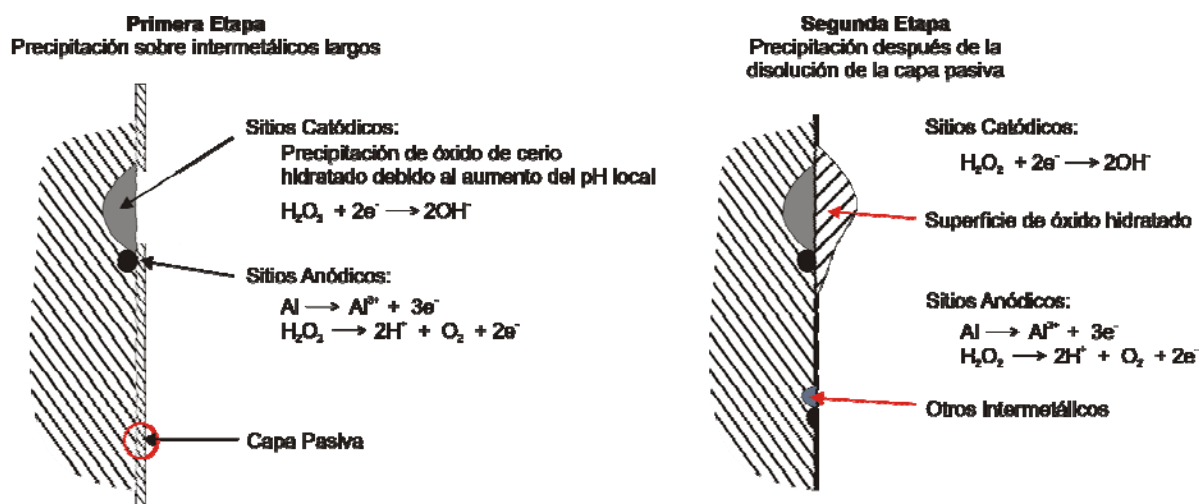


Figura 8.1. Procesos de precipitación en la formación de capas de conversión de cerio^[4b]

En la primera etapa del proceso de deposición, el recubrimiento se forma sobre los intermetálicos de Cu, que son los sitios más nobles sobre la superficie de la aleación. La eficiencia de la reacción catódica se mejora por la presencia de agentes activadores como el H_2O_2 . Después, la deposición del

recubrimiento procede en una dirección radial, denominada mecanismo de crecimiento de islas, bajo la influencia del aumento del pH resultante de las reacciones catódicas ^[4b, 5].

La segunda etapa del crecimiento del recubrimiento consiste en la disolución de la capa pasiva de aluminio, apareciendo otros sitios catódicos activos más pequeños sobre la superficie de aluminio. Estos conducen a la formación de un recubrimiento más grueso y con fisuras encima de los intermetálicos ricos en cobre y un recubrimiento más fino sobre el resto de la superficie ^[5]. Se han estudiado otros aditivos para acelerar el crecimiento de los recubrimientos de cerio, entre ellos: ácido sulfúrico, permanganato de potasio y sales de amonio, que pueden aumentar la compactación y el contenido de Ce del recubrimiento ^[6]. La capa mejora las propiedades anticorrosivas del sustrato y la composición final de los recubrimientos está basada en óxidos/hidróxidos de cerio.

Conde y col. ^[6b] han preparado capas de conversión a partir de una solución de nitrato de cerio a 80 °C en presencia de H₂O₂, como acelerador de la reacción, sobre AA2024-T3 y AA7075-T6. La capa fue depositada después de tratamientos superficiales de decapado con HNO₃ al 70% en peso con diferentes tiempos de exposición. Los autores muestran que el tratamiento de decapado puede modificar la distribución superficial de los elementos aleantes, alterando el número y distribución de los sitios catódicos sobre la superficie, lo cual influye sobre la deposición de la capa de conversión, incluyendo su uniformidad, espesor, morfología y adherencia. Los resultados muestran que la capa de conversión de cerio es más efectiva sobre el AA7075-T6 que sobre el AA2024-T3, debido probablemente al enriquecimiento de cobre y el zinc, y la presencia de los precipitados de reforzamiento AlZn₂ en la superficie del AA7075-T6. En el caso del AA2024-T3, la redeposición del cobre durante el tratamiento superficial puede tener un efecto negativo sobre la adherencia del recubrimiento, fenómeno ya estudiado en la deposición de capas de conversión de cromo ^[7].

Los recubrimientos de cerio han tenido mayor uso en la protección frente a la corrosión de aleaciones a altas temperaturas. En 1991, Haanappel y col. ^[8] prepararon un recubrimiento de CeO₂ a partir de un sol acuoso de Ce(OH)₄ sobre sustratos de acero. Los ajustes de los parámetros de la deposición electroforética del recubrimiento permitieron obtener espesores de hasta 0,5 µm con tratamientos de sinterización de 850°C. En el trabajo se evalúa la estabilidad del sustrato/recubrimiento cuando se somete a temperaturas de hasta 700 °C. La función específica del recubrimiento es proporcionar una barrera frente a los procesos de oxidación del acero, y poco se estudia en cuanto a las características de inhibición del cerio. También, se han preparado recubrimientos de óxido de cerio a partir de soles con suspensiones acuosas de CeO₂ comerciales y surfactantes no iónicos como el Triton X-100 ^[9]. Los recubrimientos obtenidos por inmersión-extracción sobre diversos sustratos como el Pt y aleaciones de Ni, Cr y Ni-Cr permitieron obtener espesores de ~ 50 nm con tratamientos de sinterización de 300 °C durante 1 hora. Por encima de este espesor se observó la formación de fisuras. Los resultados muestran que el recubrimiento, independientemente del sustrato, es dos o tres veces más resistente a la corrosión a altas temperaturas (800°C) en comparación con el sustrato desnudo. Los autores atribuyen este comportamiento a la posible segregación del Ce⁴⁺ en los bordes de grano de las aleaciones desde las partículas más pequeñas de CeO₂ (menores a 10 nm), que impiden la difusión del metal y su

oxidación a altas temperaturas. Varios autores han preparado recubrimientos de óxido de cerio a 500 y 550 °C sobre sustratos de acero ^[10] y aleaciones de níquel, cobre y cobalto ^[11], relacionando la difusividad de los cationes a lo largo de los bordes de grano de cada metal y la segregación del Ce⁴⁺ para proteger a los materiales de la oxidación a altas temperaturas.

En cuanto a aleaciones de aluminio y magnesio, Hamdy ^[12] describe un procedimiento para obtener un recubrimiento nanoparticulado de cerio a partir de CeCl₃·7H₂O y ácido cítrico en etanol (concentración final de cloruro de cerio de 0,005 M) para la protección frente a la corrosión del AA6061-T6. Aunque no hay resultados relacionados con la estructura y espesor del recubrimiento, los ensayos electroquímicos muestran que la resistencia a la corrosión, medida en NaCl al 3,5% en peso, tiene una fuerte dependencia con la preparación superficial del material. Los recubrimientos más homogéneos se obtienen cuando en el sustrato se promueve la formación de óxido de aluminio.

En la misma línea de trabajo, aparecen los recubrimientos depositados sobre AA5083 y obtenidos a partir de un sol de CeCl₃·7H₂O y ácido cítrico en etanol y agua, con una concentración final de cloruro de cerio de 0,0008 M ^[13]. Los recubrimientos obtenidos por inmersión-extracción se sinterizaron a 300 y 400°C, donde el primero mostró una estructura amorfa y el segundo una cristalina de CeO₂ con un tamaño de grano de 15 nm. Los resultados potenciodinámicos muestran que tras 14 días de inmersión en NaCl 3,5% en peso, los recubrimientos obtenidos a 300 °C presentan las mejores propiedades barrera frente a la corrosión, relacionado con el carácter amorfo del recubrimiento, disminuyendo la densidad de corriente en casi 4 órdenes de magnitud con respecto al sustrato desnudo y en dos con respecto al recubrimiento tratado a 400 °C.

En el caso de aleaciones de magnesio, Zhong y col. ^[14] describen la obtención de un recubrimiento de óxido de cerio sobre AZ91D preparado a partir de un sol de nitrato de cerio al 0,3 M en etanol. El recubrimiento, sinterizado a 300 °C mejora las propiedades barrera, pero poco se indaga sobre las propiedades de inhibición del cerio.

En todos los casos las alternativas para obtener recubrimientos de óxido de cerio tienen como principal inconveniente las altas temperaturas de sinterización y la obtención del óxido de cerio cristalino que reduce las posibilidades de lixiviación del cerio para participar en procesos de inhibición frente a la corrosión. Teniendo en cuenta las propiedades de inhibición del cerio y la limitación para incorporarlo a recubrimientos híbridos, el objetivo de esta última etapa de la tesis fue obtener recubrimientos vítreos de cerio. El carácter vítreo de la capa resultante puede ser un factor crítico ya que una estructura más abierta en comparación con la correspondiente estructura cristalina facilitaría la difusión de iones cerio hacia los puntos de corrosión. En este Capítulo, se presenta la síntesis de soles, y obtención y caracterización de recubrimientos vítreos base cerio sobre sustratos metálicos de aluminio y magnesio. Asimismo, se mostrarán los resultados más relevantes de la caracterización frente a la corrosión de estos recubrimientos con diferentes pinturas de acabado superficial a través de ensayos normalizados.

8.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

8.2.1. Síntesis de soles

Se utilizó nitrato de cerio como precursor ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%) para la obtención de los recubrimientos vítreos. En este compuesto el cerio se encuentra en coordinación 12, en donde las posiciones de los oxígenos del ion nitrato se ubican en los 12 vértices de un icosaedro (T_h), Figura 8.2 [15].

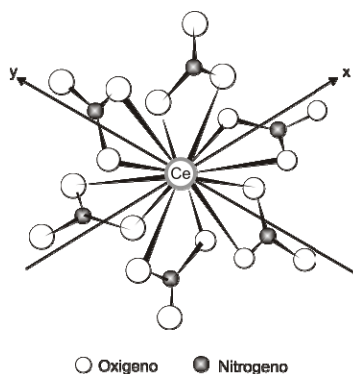


Figura 8.2. Estructura octaédrica del nitrato de cerio $\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ [15]

En la preparación del sol precursor se realizaron reacciones de intercambio del ligando inorgánico a uno orgánico en medios principalmente alcohólicos, usando ligandos mono y polidentados. Se utilizaron ácidos orgánicos como el acético, tridecanoico y cítrico y, otros como la dietanolamina, Figura 8.3. El objetivo fue conseguir la complejación del cerio para que actuara de forma similar a un dióxido promoviendo la formación de la red de cerio.

La optimización de la síntesis incluyó la combinación adecuada de uno o más complejantes para obtener las mejores propiedades físico-químicas en el recubrimiento final, tales como el pH, tensión superficial y adherencia, ajustándose a las necesidades del sustrato metálico.

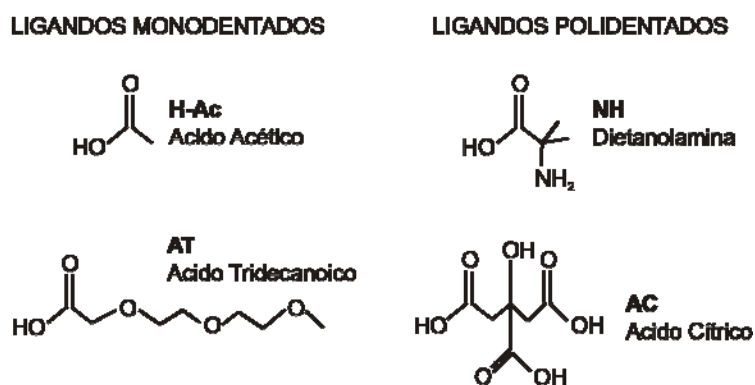


Figura 8.3. Estructura química de compuestos de coordinación

La Figura 8.4 muestra el esquema del proceso de preparación de los soles de cerio. El nitrato de cerio fue inicialmente disuelto en etanol, manteniendo una relación molar entre el nitrato de cerio y la mezcla de los complejantes de 1:6. Los complejantes se agregaron sucesivamente disueltos en etanol hasta llegar a una concentración de nitrato de cerio en el sol final de 217 gL^{-1} . La diferencia entre los soles Ce-1 y Ce-2 radica en la adición de diferentes complejantes y de la relación entre los mismos para obtener dos valores de pH, 2 y 6, adecuados para recubrir aleaciones de aluminio y magnesio, respectivamente.

Finalmente, con el fin de reducir la tensión superficial y favorecer la deposición de los soles sobre los sustratos metálicos, se agregaron 5 % en peso de butanodiol (Aldrich, 99%) y glicidil-metacrilato (Aldrich, 98%) a los soles Ce-1 y Ce-2, respectivamente. Los soles se almacenaron en frascos ámbar a una temperatura de -5°C .

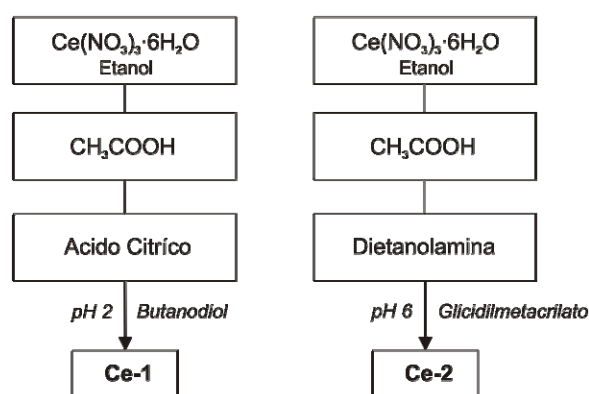


Figura 8.4. Esquema del proceso de preparación de los soles de cerio

8.2.2. Caracterización de los soles

La evolución de la viscosidad de los soles se midió con un reómetro rotacional (Haake, RS50) provisto de un dispositivo de doble cono. En cada ensayo se utilizó un volumen de muestra de 5 mL y la temperatura del ensayo se fijó en 25°C . La velocidad de cizalla aumentó de 0 a 300 s^{-1} en 5 min, se mantuvo a esta velocidad máxima durante 1 minuto y luego se disminuyó a 0 s^{-1} en 5 min. El estudio de la estabilidad de los soles se realizó en función del tiempo a una temperatura de -5°C .

Para estudiar la evolución y estructura de los soles, se utilizó un equipo de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR Perkin Elmer, Spectrum 100).

Los espectros FTIR se registraron entre 650 y 4000 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} .

8.2.3. Deposición de los recubrimientos

8.2.2.1. Deposición de los recubrimientos por inmersión-extracción

Los recubrimientos se depositaron sobre sustratos metálicos ($5 \times 10 \text{ cm}^2$) y portaobjetos de vidrio sodo-cálcico ($2,5 \times 7 \text{ cm}^2$).

Los portaobjetos de vidrio se limpiaron con detergente, se aclararon con agua destilada y posteriormente se sometieron a ultrasonidos durante 30 minutos en una solución de etanol al 75% para favorecer la adherencia del recubrimiento.

La adherencia de los recubrimientos Ce-1 y Ce-2 a los sustratos de aluminio y magnesio depende del pretratamiento superficial. La Tabla 8.1 describe los diferentes protocolos utilizados en función de la aleación, previo a depositar los recubrimientos, incluyendo un simple desengrasado con acetona antes de recubrir.

Tabla 8.1. Protocolos de preparación superficial

Sustrato metálico	Protocolo de limpieza o preparación superficial	Recubrimiento
AA2024	Limpieza por decapado, descrito en el Capítulo 4, apartado 4.2.1: “ <i>Substrate Preparation</i> ”.	Ce-1
AA2024	Pulido mecánico con papel esmeril hasta # 2000.	Ce-1
AA2024	Desengrasado con acetona	Ce-1
Mg-AZ31	Pulido mecánico con papel esmeril hasta # 2000. 5 minutos NaOH 2,5 M 90°C + 30 segundos HNO ₃ al 0,1M.*	Ce-2
Mg-AZ31	Desengrasado con acetona	Ce-2
Mg-AZ91	30 segundos en HNO ₃ al 0,1M.*	Ce-2
Mg-AZ91	5 minutos NaOH 2,5 M 90°C + 30 segundos HNO ₃ al 0,1M.*	Ce-2
Mg-AZ91	5 minutos NaOH 2,5 M 90°C + 10 segundos H ₃ PO ₄ al 85%.*	Ce-2
Mg-AZ91	5 minutos NaOH 2,5 M 90°C + 10 segundos HF al 12%.*	Ce-2

* Las muestras se aclararon con agua desionizada después de la inmersión en cada solución y finalmente, se secaron al aire antes de ponerlas en contacto con el sol.

Se obtuvieron recubrimientos monocapa de distintos espesores utilizando velocidades de extracción entre 5 y 55 cm.min⁻¹ para el Ce-1 y, entre 30 y 55 cm.min⁻¹ para el Ce-2. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico en aire de 12 horas a 120 °C para las aleaciones de aluminio (Ce-1) y durante 10 min a 250°C para las aleaciones de magnesio (Ce-2).

8.2.2.2. Deposición de recubrimientos por pulverización automática

El recubrimiento Ce-1 fue depositado sobre AA6013, AA6061 y AA3105 por pulverización automática en colaboración con el centro IPA Fraunhofer Gesellschaft (Stuttgart, Alemania).

La Figura 8.5 muestra un demostrador suministrado por la compañía EADS (Alemania) utilizado para probar el recubrimiento. La presencia de pestañas y ángulos rectos en la geometría del demostrador representa uno de los retos esenciales en los procesos deposición de recubrimientos dentro de la industria aeronáutica. El panel principal está fabricado con la aleación AA6013 y las pestañas con la AA6061.

Los demostradores se sometieron al mismo tratamiento de limpieza química descrito para el AA2024 en el Capítulo 4, antes de aplicar el sol Ce-1.

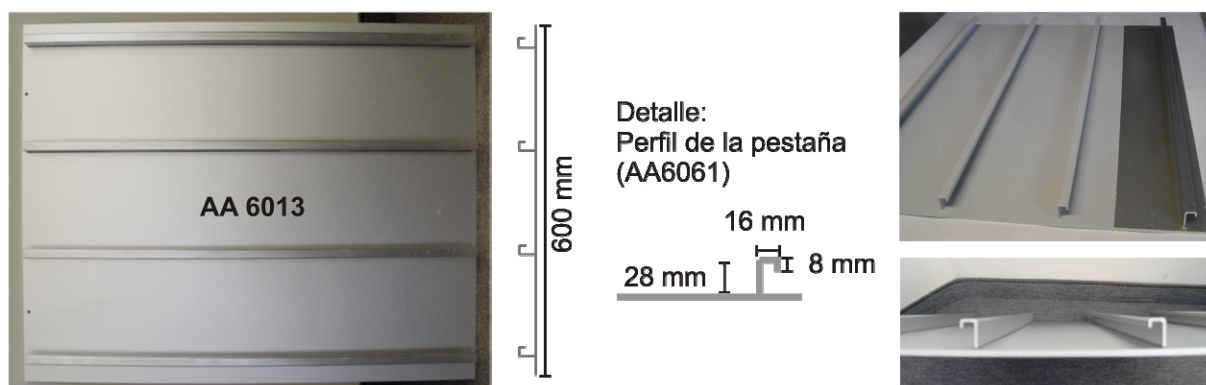


Figura 8.5. Demostrador utilizado para la deposición del recubrimiento Ce-1

Por otro lado, el demostrador de AA3105 suministrado por la compañía Plalam SpA, se limpió en dos etapas usando un decapado básico (Gardoclean S 5080 – Chemetall) y un tratamiento ácido (Gardoclean 450 – Chemetall) a 45°C. A continuación, la muestra se aclaró con agua desionizada antes de entrar en contacto con el sol Ce-1.

Los recubrimientos se trataron térmicamente a 120 °C durante 12 horas, y a continuación se aplicaron las capas de imprimación y acabado. En el demostrador de EADS (Figura 8.6) se aplicaron pinturas acuosas base epoxi (Mankiewicz Seevenax 313-02, espesor: 15-25 μm y 311-03, espesor: 25-30 μm), también por pulverización automática. En los demostradores de AA3105 se utilizaron pinturas acuosas base poliéster (BASF CP22-0422, espesor: 15-25 μm y C124 0095-PS, espesor: 25-30 μm) depositadas mediante el procedimiento de recubrimiento continuo en bobina (coil-coating).

Por otro lado, sobre las aleaciones de Mg-AZ91 recubiertas con el sol Ce-2 se depositaron pinturas de imprimación y acabado base epoxi (espesor 25 μm) por pulverización automática en polvo en AKABA (España).

En todos los casos, las pinturas utilizadas no contenían inhibidores de la corrosión.

8.2.4. Caracterización de los recubrimientos

8.2.4.1. Espesor de los recubrimientos

El espesor de los recubrimientos se midió mediante perfilometría (Talystep Profilometer, Taylor Hobson) sobre una raya practicada en las capas depositadas sobre sustratos de vidrio posteriormente al tratamiento térmico.

8.2.4.2. Caracterización micro y macro estructural de los recubrimientos

Se analizó la homogeneidad y adherencia de los recubrimientos a través de microscopía óptica (Zeiss, HP1, Alemania) y microscopía electrónica de Barrido (Carl Zeiss Ultra 55). También se utilizó

microscopía electrónica de transmisión (MET, Hitachi H-7100, Japón), rayando las capas depositado sobre sustratos de vidrio para obtener muestras transparentes a los electrones.

La microscopía de fuerza atómica en modo Kelvin (SKPFM, Multimode AFM de Digital Instruments) se utilizó para analizar la topografía y potencial del recubrimiento Ce-2, antes y después de depositar el recubrimiento sobre Mg-AZ31.

Además, los recubrimientos se analizaron después de los ensayos de resistencia a la corrosión. El análisis químico elemental de las capas se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS, Carl Zeiss Ultra 55) y rf-GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) usando un equipo Horiba Jobin Yvon GD Profiler.

Para realizar el análisis MEB en sección, se realizó un corte en seco de la probeta – el sustrato metálico con el recubrimiento - de un tamaño de 10mm x 25mm. Posteriormente, la geometría de la muestra se ajustó para obtener cortes limpios por ultramicrotomía. Se realizaron cortes con vidrio y finalmente con una cuchilla de diamante. El análisis se realizó inmediatamente tras el corte para evitar contaminaciones.

Por otro lado, el análisis por GDOES, que combina el bombardeo de los elementos de la muestra con la emisión atómica, permitió obtener perfiles de profundidad de los diferentes elementos presentes en los recubrimientos Ce-1 y Ce-2, en función del tiempo de inmersión en el electrolito.

8.2.4.3. Espectroscopía Ultravioleta-visible

Los espectros ultravioleta-visible (UV-vis, Perkin Elmer, Lambda 950) de los recubrimientos se obtuvieron en el modo de transmitancia directa entre 190 – 800 nm para analizar la relación Ce^{3+}/Ce^{4+} . Para ello se depositaron sobre sustratos de sílice vitrea para evitar la absorción en el UV. Los espectros se analizaron utilizando el software Origin 8.0 considerando combinación de bandas Gaussiana/Lorentziana. Los ajustes por mínimos cuadrados resultaron en $R^2 \geq 99.98$.

8.2.4.4. Caracterización electroquímica de los recubrimientos

El análisis del comportamiento frente al proceso de corrosión de los recubrimientos sin pintura se hizo a través de medidas de inmersión libre, potencial de circuito abierto y curvas potenciodinámicas en una solución acuosa al 0,05M de NaCl. La caracterización electroquímica se realizó sobre los recubrimientos obtenidos a la máxima velocidad de extracción – 55 cm/min –, que corresponde a espesores en torno a 450 nm y 600 nm para el Ce-1 y Ce-2, respectivamente.

Las medidas electroquímicas se desarrollaron en una celda convencional de tres electrodos. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de Ag/AgCl y como contra-electrodo un hilo de platino. El área del electrodo de trabajo fue de 15 cm². Las medidas potenciodinámicas se realizaron entre -0,5 y 1,5 V con respecto al potencial de circuito abierto a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

El análisis del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos con pintura se realizó a través de ensayos normalizados. Las pruebas sobre el demostrador de la Figura 8.6 se hicieron en EADS y fueron: niebla salina (ASTM B-117), corrosión filiforme (EN ISO 3665) e inmersión-emersión alterna (DIN EN 3212).

Para realizar estos ensayos, una vez terminado el proceso de deposición los demostradores se cortaron de acuerdo a la Figura 8.6. La Figura 8.7a corresponde a la superficie utilizada para la evaluación de niebla salina. Siguiendo la norma ASTM B-117, el demostrador se expuso hasta 1000 horas, retirándose muestras a tiempos de 48, 168 y 500 horas para evaluar el comportamiento del sustrato metálico subyacente.

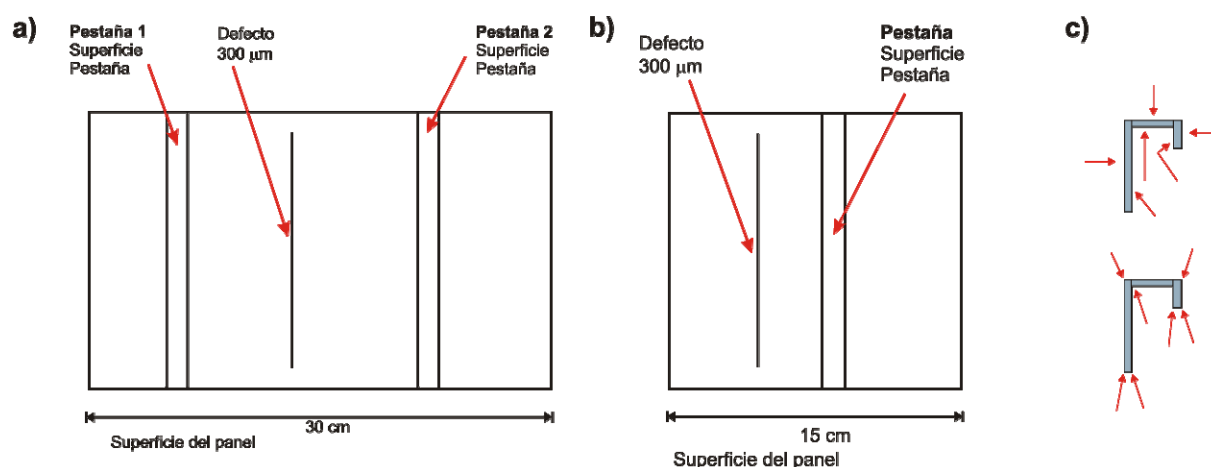


Figura 8.6. Superficie del demostrador utilizado para evaluar el comportamiento frente a la corrosión. a) Niebla salina, b) corrosión filiforme e inmersión-emersión alterna y c) detalles de las zonas en las pestañas susceptibles a la corrosión

La Figura 8.6b corresponde a la utilizada para evaluar la corrosión filiforme y la prueba de inmersión-emersión alterna. Para ello se practicó una raya y se realizaron inspecciones a 168, 500 y 960 horas. En el ensayo de corrosión filiforme la muestra se sometió a la inmersión en HCl concentrado y posteriormente las muestras se introdujeron en una cámara a 40 °C y 95 % de humedad relativa. Se ubicaron en un ángulo de 6° con respecto a la vertical.

El ensayo de inmersión-emersión alterna evalúa la interfase del sustrato-recubrimiento y el comportamiento de lixiviación del inhibidor. En este caso, el inhibidor de la capa se disuelve en el electrolito (NaCl al 0,5 M). La concentración del inhibidor puede aumentar con el aumento del tiempo de inmersión.

También se realizaron estudios para determinar la resistencia a la corrosión en las zonas de las pestañas con menores espesores debido a las limitaciones de accesibilidad en el proceso de la deposición por pulverización, flechas rojas en la Figura 8.6c.

La adherencia se evaluó a través del ensayo de corte cruzado, sometido a inmersión en agua desionizada a temperatura ambiente durante 14 días según las normas ISO 2409, ISO 4628-1 e ISO

4628-2. El ensayo de corte cruzado siguió el modelo 430 P-1 de Erichsen: una vez hechos los cortes, la huella en forma de cruz se cepilló con un cepillo suave, tras lo cual se colocó cinta adhesiva "Tesa 4651" en paralelo a uno de los cortes. La cinta se arrancó tras 1 segundo con un ángulo de 60°. El ensayo después de 14 días de inmersión en agua se realizó a los 30 minutos de la extracción del agua.

El demostrador de AA3105 fue evaluado por la compañía Plalam SpA. Los ensayos se enfocaron a determinar las propiedades de adherencia en relieve y de resistencia a la corrosión por niebla salina hasta 1000 horas (ASTM B-117). Los ensayos de adherencia se realizaron mediante repujado (ISO 6272-2-2002) y agrietado con flexión en T (ECCA T7 -1996). El ensayo de repujado es un método para estudiar la deformación producida por el impacto de una esfera con un diámetro de 12,7 o 15,9 mm sobre el sustrato recubierto.

Finalmente, la evaluación de la capa Ce-2 aplicada sobre Mg-AZ91 en colaboración con AKABA se realizó en INASMET-TECNALIA. La caracterización incluyó ensayos de adherencia (ISO 2409) y niebla salina hasta 312 horas (ASTM B-117).

8.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.3.1. Caracterización física y estructural de soles

Todos los soles resultaron transparentes, incoloro el sol Ce-1 y ligeramente amarillo el sol Ce-2. Ambos soles mostraron un comportamiento newtoniano con viscosidades en torno a 2,5 cP, que se mantienen estables tras 1 año de almacenamiento a -5°C .

La Figura 8.7 muestra los espectros FTIR-ATR del sol Ce-1 tras 10 minutos desde su preparación y después de un año de almacenamiento a -5°C , en comparación con el espectro del etanol. Los espectros del sol Ce-1 presentan las bandas del etanol y una centrada a 1710 cm^{-1} , asignada al enlace $\text{C}=\text{O}$ [16] del carbonilo, presente en los ácidos acético y cítrico, usados como complejantes.

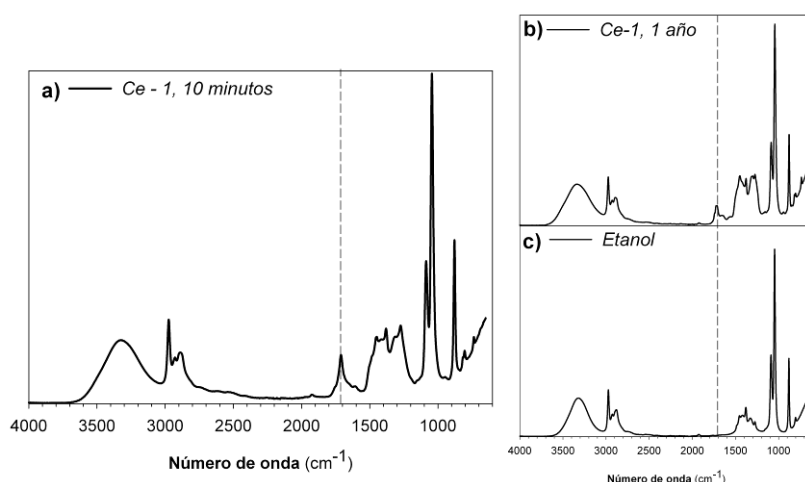


Figura 8.7. Espectros FTIR-ATR del sol Ce-1 después de a) 10 minutos y b) 1 año de envejecimiento; y c) espectro del etanol absoluto

Tras 1 año de almacenamiento, el espectro del sol Ce-1 no muestra cambios significativos respecto al obtenido inmediatamente después de su preparación, confirmando la alta estabilidad del sol. En el caso del sol Ce-2, el análisis FTIR-ATR no permitió distinguir las bandas relacionadas con la dietanolamina, debido a que el espectro del etanol se superpone con las principales bandas de vibración de ésta.

8.3.2. Caracterización física y estructural de recubrimientos sobre vidrio

La relación molar entre el cerio y los complejantes se ajustó para obtener soles con pH adecuados a cada tipo de sustrato. El contenido de complejante fue el factor crítico para evitar la precipitación del cerio en su forma cristalina durante la sinterización.

Las fotografías de la Figura 8.8a y 8.8b corresponden a recubrimientos obtenidos de los soles Ce-1 y Ce-2, donde destaca su transparencia y homogeneidad. Los espesores máximos libres de fisuras obtenidos por inmersión-extracción fueron de 750 nm y 400 nm para el Ce-1 y Ce-2, respectivamente a la máxima velocidad de 55 cm/min.

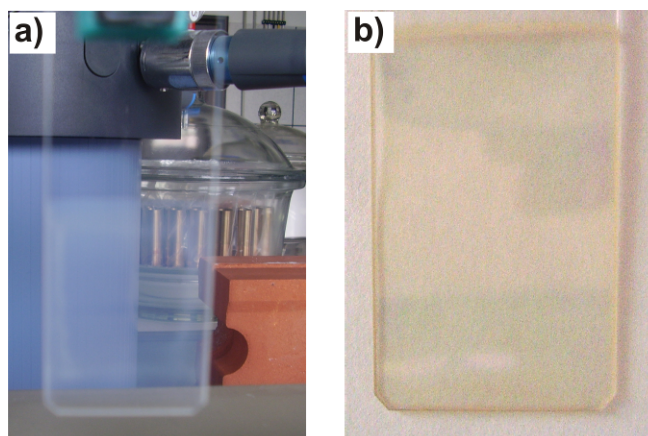


Figura 8.8. Fotografías de pruebas experimentales de los recubrimientos Ce-1 y Ce-2

El análisis MET y la difracción de electrones confirmaron la naturaleza vítrea y ausencia de cristales de los recubrimientos de cerio. La Figura 8.9 muestra el análisis del recubrimiento Ce-2. La capa muestra una estructura homogénea con porosidad y el análisis revela la presencia del cerio en una relación Ce/O de 13,8/86,2 % atómico, menor a la correspondiente a los óxidos de cerio CeO_2 o Ce_2O_3 . La señal de cobre en el análisis del recubrimiento corresponde al material de la rejilla. El patrón de interferencia resultante de la difracción de electrones, Figura 8.9c, no mostró estructuras cristalinas.

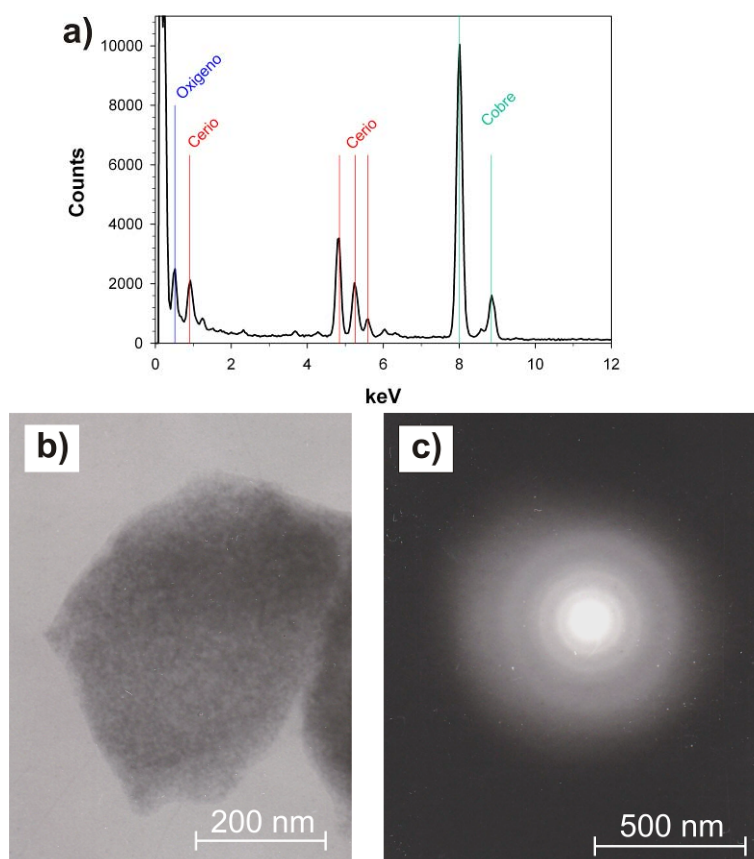


Figura 8.10. Análisis MET-EDX del recubrimiento vítreo Ce-2 a) Análisis químico, b) Micrografía y c) Difracción de electrones

Por otro lado, se obtuvieron los espectros ultravioleta visible (UV-Vis) de los recubrimientos depositados sobre sustratos de sílice vítrea para determinar la relación redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$. La Figura 8.10 muestra los espectros UV-Vis entre 190 y 1200 nm en transmisión directa.

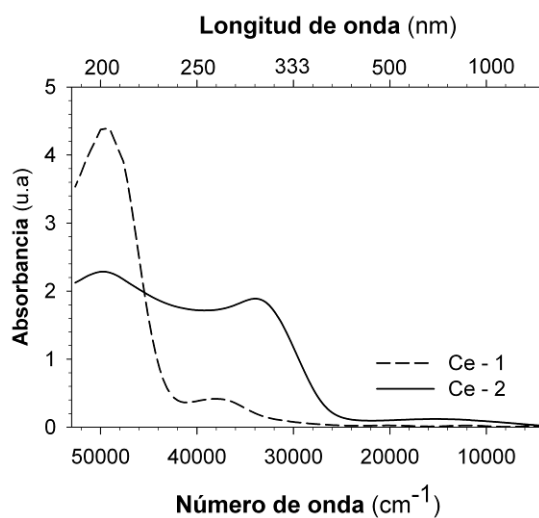


Figura 8.10. Espectros UV-Vis de los recubrimientos vítreos Ce-1 y Ce-2

En ambos espectros aparecen dos bandas, una centrada a 200 nm y otra en torno a 310 nm, asignadas a una transferencia de carga del ion Ce^{4+} y a la transición electrónica $4f \rightarrow 5d$ del Ce^{3+} , respectivamente [17]. En el recubrimiento Ce-1 esta banda se desplaza a valores en torno a 265 nm. El Ce^{3+} presenta una configuración electrónica $5d^5$ en su nivel energético más externo, y la energía de los orbitales d puede cambiar fácilmente con la distribución de sus vecinos, provocando el desplazamiento de la banda.

La Figura 8.11 muestra la deconvolución de los espectros UV-Vis de los recubrimientos vítreos Ce-1 y Ce-2. El Ce-1 muestra dos bandas, una centrada a 201 y otra a 267 nm, mientras que la deconvolución del Ce-2 fue resuelta con tres bandas a 198, 265 y 310 nm.

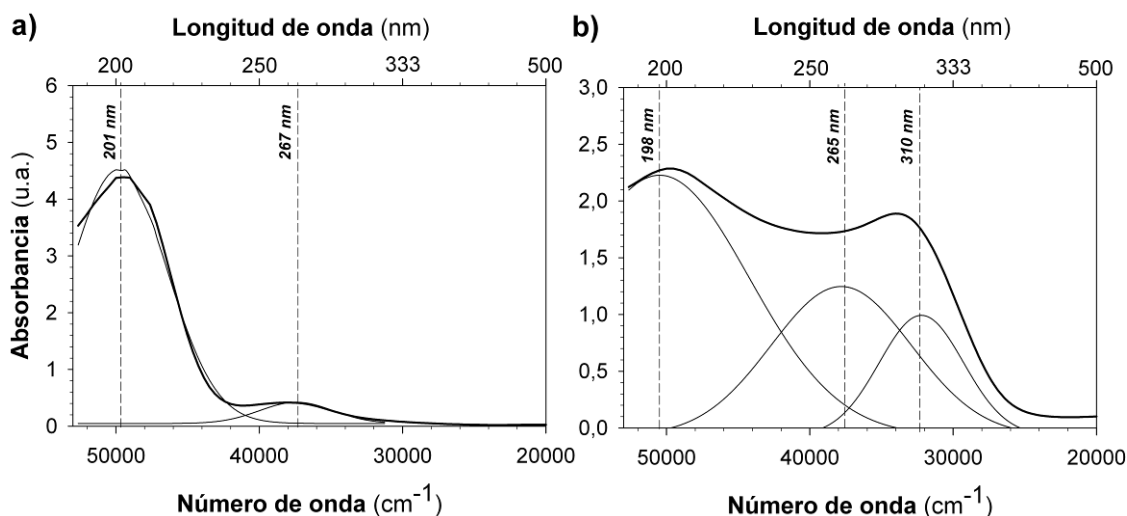


Figura 8.11. Deconvolución de los espectros UV-Vis de los recubrimientos vítreos a) Ce-1 y b) Ce-2

El cálculo de la relación redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ requiere del conocimiento de la absorptividad molar (ϵ) correspondiente a las diferentes transiciones observadas. ϵ puede ser calculado del coeficiente de absorción α (Ecuación 8.1) y del coeficiente de extinción k (Ecuación 8.2) usando las expresiones:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (8.1)$$

$$\epsilon = \frac{4\pi k}{\lambda C} \quad (8.2)$$

donde λ es la longitud de onda del haz incidente y C es la concentración del ión.

El Ce^{4+} es un sistema $4f^0$ y no presenta transiciones $f \rightarrow f$ y, aunque la longitud de onda de esta transición electrónica es prácticamente constante, la absorptividad molar depende de la naturaleza del complejo y la electronegatividad de los ligandos alrededor del átomo de cerio [17], pudiendo variar desde $3800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ en vidrios de silicato hasta $4000 - 7000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ en películas cristalinas de CeO_2 [18].

El Ce^{3+} tiene una configuración electrónica $4f^1$ con dos estados iónicos libres. La primera configuración de excitación es un nivel $5d$ y el espectro óptico del Ce^{3+} consiste por tanto en una transición $f \rightarrow f$ en el infrarrojo cercano, prohibida por la regla de Laporte con una absorptividad molar muy baja, y dos transiciones permitidas por la regla de Laporte $f \rightarrow d$ ($^2F_{5/2} \rightarrow ^2D_{3/2,5/2}$) con transiciones en el ultravioleta $nf \rightarrow n-1fd$ [19]. La frecuencia de estas transiciones depende principalmente de los ligandos alrededor del cerio. En el caso de disoluciones de cerio en etanol, estas bandas se sitúan a 262, 298 y 328 nm [19]. Como los recubrimientos vítreos de cerio se han preparados a partir de soles en etanol, y las bandas de absorción aparecen en el UV-Vis a similares longitudes de onda (267 y 310 nm), es razonable asignar las absorptividades correspondientes a estas bandas, 480 y 150 L.mol.cm^{-1} para un cálculo semi-cuantitativo de la concentración de Ce^{3+} [19]. La banda a 328 nm no es visible porque el ϵ es muy bajo.

La relación redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ calculada para ambos tipos de recubrimientos fue de 0,45/0,55 y 0,95/0,05 para el Ce-1 y Ce-2, respectivamente. La diferencia de la relación de $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ en cada uno de los recubrimientos es un resultado directo tanto del pH de las soluciones precursoras [20] como de la temperatura de sinterización utilizada para el procesamiento del recubrimiento.

La Figura 8.12 muestra el espectro UV-Vis, entre 2750 y 3300 nm, de los recubrimientos de cerio tras un año de almacenamiento a condiciones ambientales (22 °C y 35% Humedad Relativa) en comparación con los espectros obtenidos tras una hora a 110 °C y 15 minutos a 100 % de humedad relativa. El ensayo revela que los recubrimientos son capaces de absorber humedad ambiental debido a su porosidad, observada previamente por MET. Cuando los recubrimientos son sometidos a altos porcentajes de humedad las capas absorben la humedad creando enlaces OH con la estructura de cerio que se refleja en un aumento de las bandas alrededor de 3000 nm, asociadas a distintos enlaces que involucran OH. En el caso del Ce-2, el efecto es menos marcado, debido a la mayor temperatura de sinterización que conduce a una estructura más cerrada.

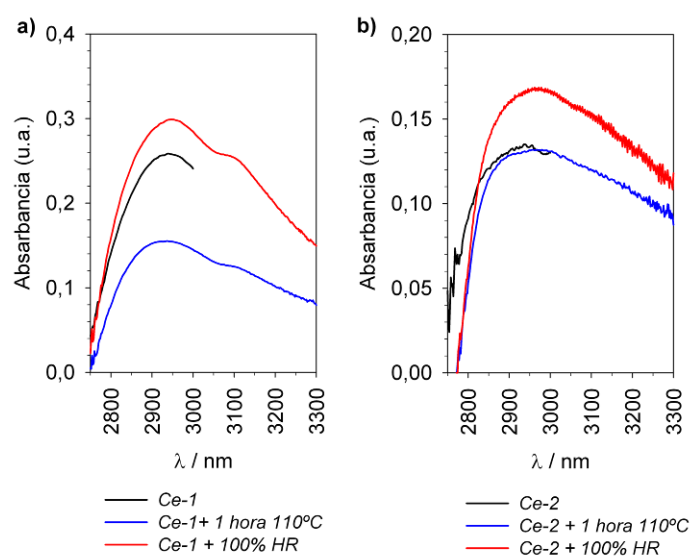


Figura 8.12. Espectros UV-Vis de los recubrimientos vítreos a) Ce-1 y b) Ce-2

La combinación de las propiedades físicas del recubrimiento su porosidad, carácter hidrofílico y su naturaleza vítrea constituyen una alternativa novedosa frente al proceso de corrosión. Por un lado, el carácter poroso facilitará la lixiviación del cerio y su posterior precipitación en los sitios donde se esté produciendo la corrosión. Por el otro, su estructura vítrea con una entalpía superior a la de la estructura cristalina, permitirá que los iones cerio tengan una mejor movilidad y una mayor probabilidad de que puedan precipitar en forma de óxidos o hidróxidos termodinámicamente más estables.

8.3.3 Caracterización física y estructural de recubrimientos sobre sustratos metálicos

La Figura 8.13 muestra las micrográficas MEB de la superficie y el corte transversal del recubrimiento Ce-1 depositado sobre AA2024 con tres tipos de pre-tratamientos superficiales: desengrasado, limpieza por decapado y pulido mecánico, Tabla 8.1. Las imágenes de la superficie muestran recubrimientos fisurados en todos los casos, aunque el depositado sobre el sustrato con la limpieza por decapado muestra menor número de fisuras.

La sección transversal de la capa permite caracterizar la adherencia al sustrato metálico. La flecha amarilla señala la capa y la roja el AA2024. La mejor adherencia al sustrato corresponde al sometido a la limpieza por decapado, Figura 8.13d, donde se observa la distribución homogénea del recubrimiento. La imagen ampliada detalla la interfase entre el recubrimiento y el sustrato. La capa depositada sobre el AA2024 desengrasado muestra pequeñas secciones sin recubrir (Figura 8.13b, flechas blancas), mientras la capa depositada sobre el material pulido, Figura 8.13f, muestra la peor adherencia y un recubrimiento inhomogéneo con zonas donde la capa se ha levantado y otras donde aparentemente no se ha depositado.

La preparación superficial de una aleación juega un papel fundamental en los procesos de adherencia de los recubrimientos, ya sea por el anclaje mecánico gracias a la capa de óxido natural del material o bien a través de la afinidad química con el mismo. En la muestra pulida la ausencia del óxido de aluminio natural y la eliminación de algunas partículas intermetálicas pueden ser las causas de la falta de adherencia del recubrimiento Ce-1. En el caso de la muestra sometida a la limpieza por decapado, la delgada capa de óxido de aluminio generada después del tratamiento es suficiente para promover la adherencia química por puentes de oxígeno Ce-O-Al. Zubillaga y col. han observado mediante MET que la capa de óxido de aluminio generada después de un tratamiento de limpieza igual al utilizado en esta tesis, puede alcanzar espesores de poco más 20 nm ^[21]. En el caso del sustrato desengrasado el mayor espesor de la capa natural del óxido de aluminio puede ser suficiente para generar un recubrimiento más fisurado, relacionado probablemente con la contracción del material. Adicionalmente, la distribución de los elementos aleantes en la superficie es diferente según el tratamiento pueden alterar la uniformidad, espesor, morfología y adherencia del recubrimiento ^[22].

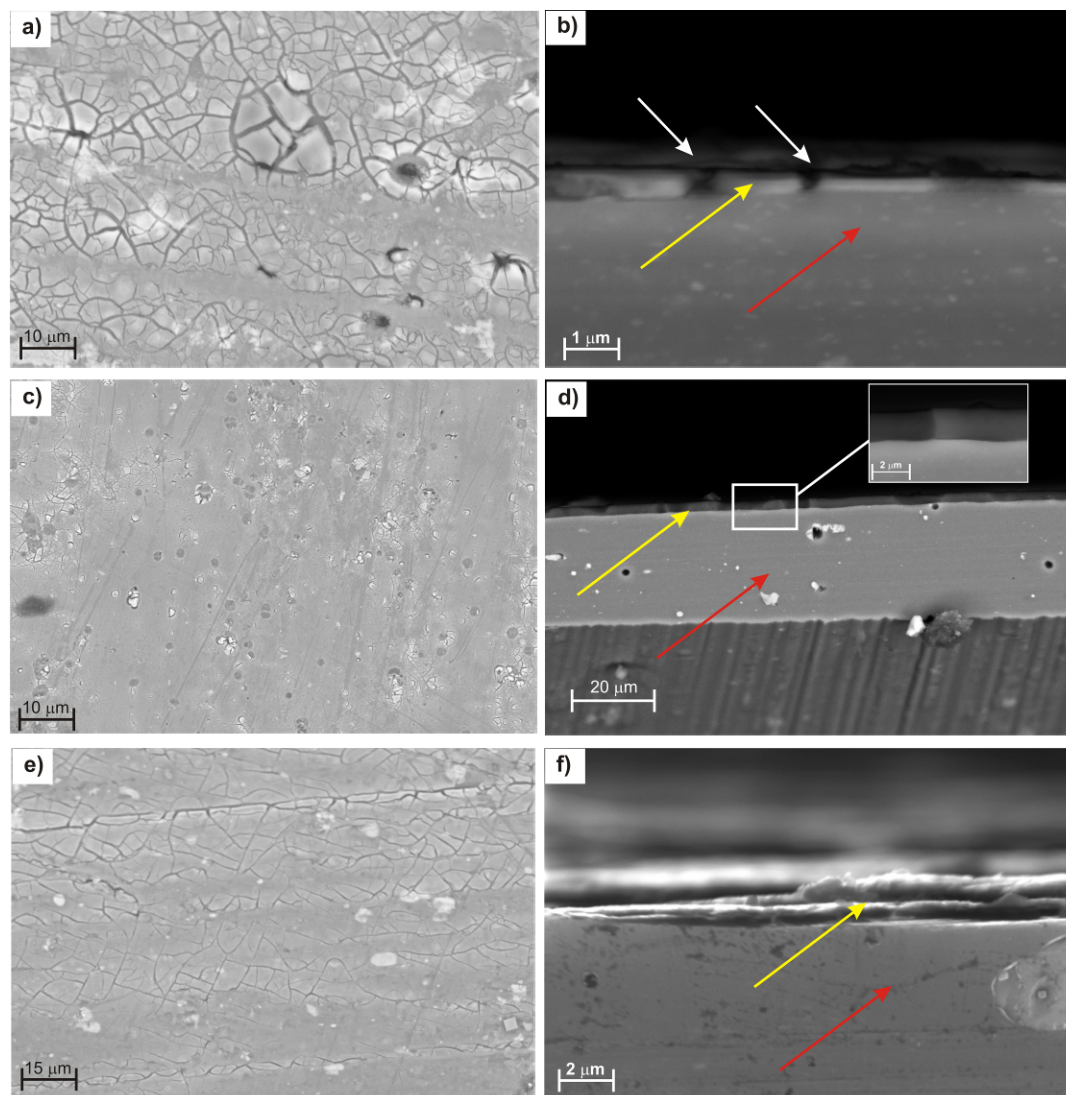


Figura 8.13. Micrografías MEB de la superficie y sección transversal del recubrimiento vítreo Ce-1 depositado sobre AA2024 con varios pre-tratamientos superficiales: a) y b) desengrasado, c) y d) limpieza por decapado y, e) y f) pulido mecánico

La deposición del recubrimiento Ce-2 sobre aleaciones de magnesio también depende de la preparación superficial. La Figura 8.14a-d muestra el aspecto del magnesio AZ-91 con cuatro protocolos de limpieza ^[23] previos a la deposición del recubrimiento: HNO_3 , $\text{NaOH} + \text{HNO}_3$, $\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$ y $\text{NaOH} + \text{HF}$, descritos en la Tabla 8.1. La figura incluye también el sustrato con un simple desengrasado.

El uso de ácidos en los protocolos de limpieza de las aleaciones de magnesio conduce, en concentraciones adecuadas, a la formación de capas protectoras sobre la superficie del metal, que mejoran la resistencia a la corrosión, aunque resultan insuficientes en las condiciones reales de servicio ^[24].

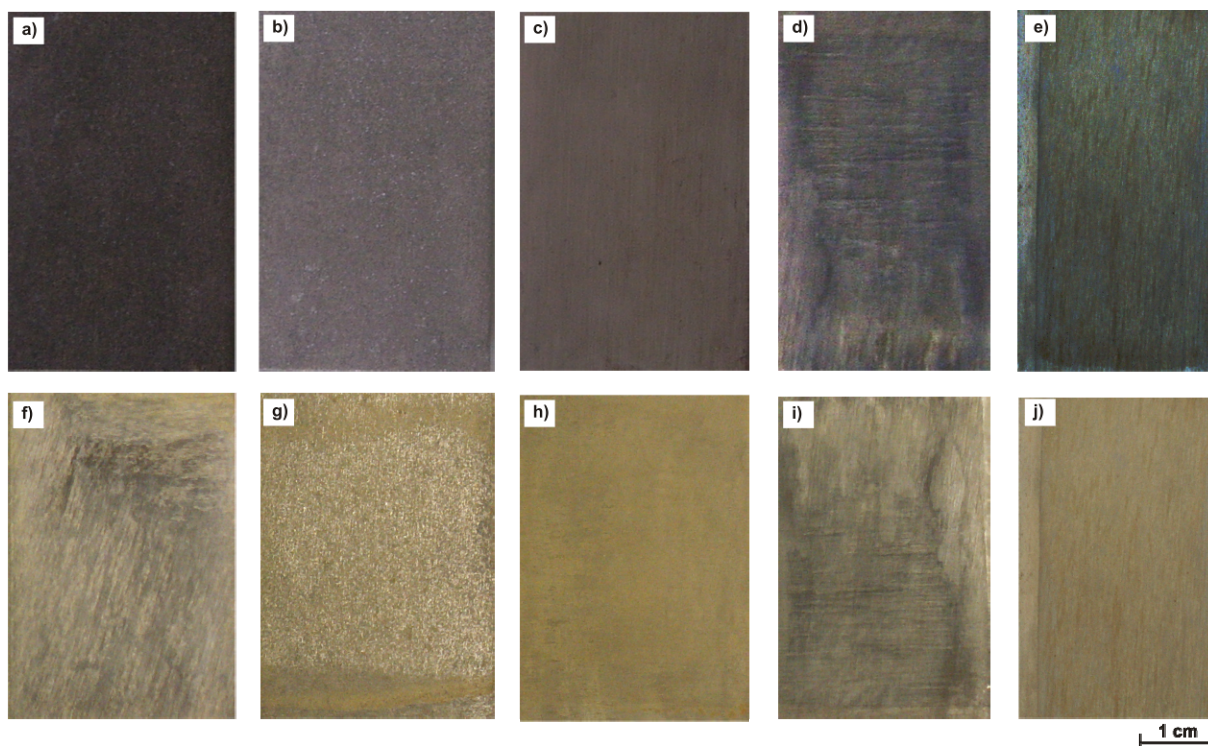


Figura 8.14. Fotografías del Mg AZ-91 con diferentes pretratamientos superficiales: a) desengrasado, b) HNO_3 , c) $\text{NaOH} + \text{HNO}_3$, d) $\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$ y e) $\text{NaOH} + \text{HF}$; y f) - j) apariencia después de depositar el recubrimiento vítreo Ce-2

La limpieza que combina un ataque alcalino con NaOH y uno ácido con HNO_3 o HF parece la más adecuada, generando una superficie más homogénea, Figura 8.14c y 8.14e ^[23b]. El uso del ácido fosfórico tiene un efecto negativo sobre la aleación, produciendo una corrosión agresiva aún con tiempos de inmersión del orden de segundos.

La deposición del recubrimiento Ce-2 sobre estos sustratos, Figura 8.14f-j, muestran recubrimientos de color amarillo, con excepción del depositado sobre el pretratamiento del magnesio con ácido fosfórico, Figura 8.14i. Los tratamientos con $\text{NaOH} + \text{HNO}_3$ o HF muestran los recubrimientos más homogéneos cubriendo totalmente el sustrato, Figura 8.14h y 8.14j. En los otros pretratamientos, en cambio, se observaron zonas no cubiertas.

En el caso ácido fluorhídrico, la homogeneidad del recubrimiento puede atribuirse a que es uno de los ácidos menos agresivos con el magnesio, capaz de formar un compuesto combinado de fluoruro de magnesio insoluble sobre su superficie, aunque a tiempos prolongados de exposición puede hacerlo más susceptible a la corrosión por picaduras ^[23, 25].

El análisis MEB del recubrimiento Ce-2 depositado sobre el Mg-AZ31 confirma las diferencias de adherencia observadas en el Mg-AZ91. La Figura 8.15 muestra las micrografías MEB de la superficie y corte transversal del recubrimiento sobre Mg-AZ31 pulido y tratado con $\text{NaOH} + \text{HNO}_3$, comparado con el sustrato sin pulir y desengrasado. En las micrografías de la sección transversal, la flecha amarilla corresponde a la capa y la roja al Mg-AZ31.

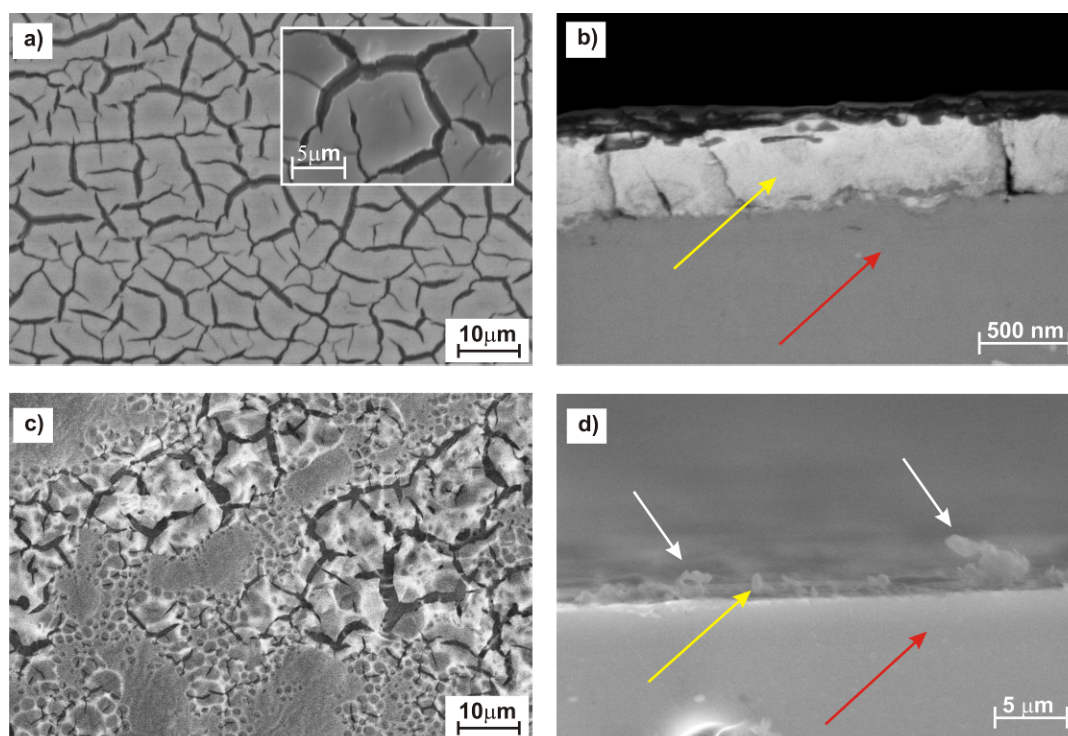


Figura 8.16. Micrografías MEB de la superficie y sección transversal del recubrimiento vítreo Ce-2 depositado sobre Mg-AZ31 a) y b) pulido y limpieza química con NaOH + HNO₃ y, c) y d) sin pulido ni limpieza previa

Aunque en los dos casos los recubrimientos están fisurados, la muestra sin limpieza deja ver zonas sin recubrir y en la sección transversal se ven algunas zonas donde la capa se ha desprendido (Figura 8.16d, flechas blancas). En cambio, la sección transversal del recubrimiento sobre el Mg-AZ31 pulido y tratado muestra un recubrimiento de ~ 500 nm muy bien adherido, donde se aprecian las fisuras que llegan hasta la superficie.

La Figura 8.16 muestra la topografía y el potencial Volta obtenidos por SKPFM antes y después de la deposición del recubrimiento Ce-2 sobre el Mg-AZ31 previamente tratado con NaOH + HNO₃. Las diferencias observadas en el mapa de topografía, Figura 8.16a, se corresponden con cambios en el mapa de potencial, Figura 8.16b. La presencia de los intermetálicos característicos de esta aleación, Al_xMn_y y Al-Mn-Zn^[24, 26], genera cambios de potencial de hasta 300 mV. El recubrimiento reproduce la topografía del material, Figura 8.16c, mientras que el mapa de potencial muestra valores constantes y próximos a cero en toda la superficie, Figura 8.16d, confirmando que el recubrimiento cubre perfectamente toda la superficie del material, una ventaja importante para prevenir la corrosión galvánica típica del magnesio.

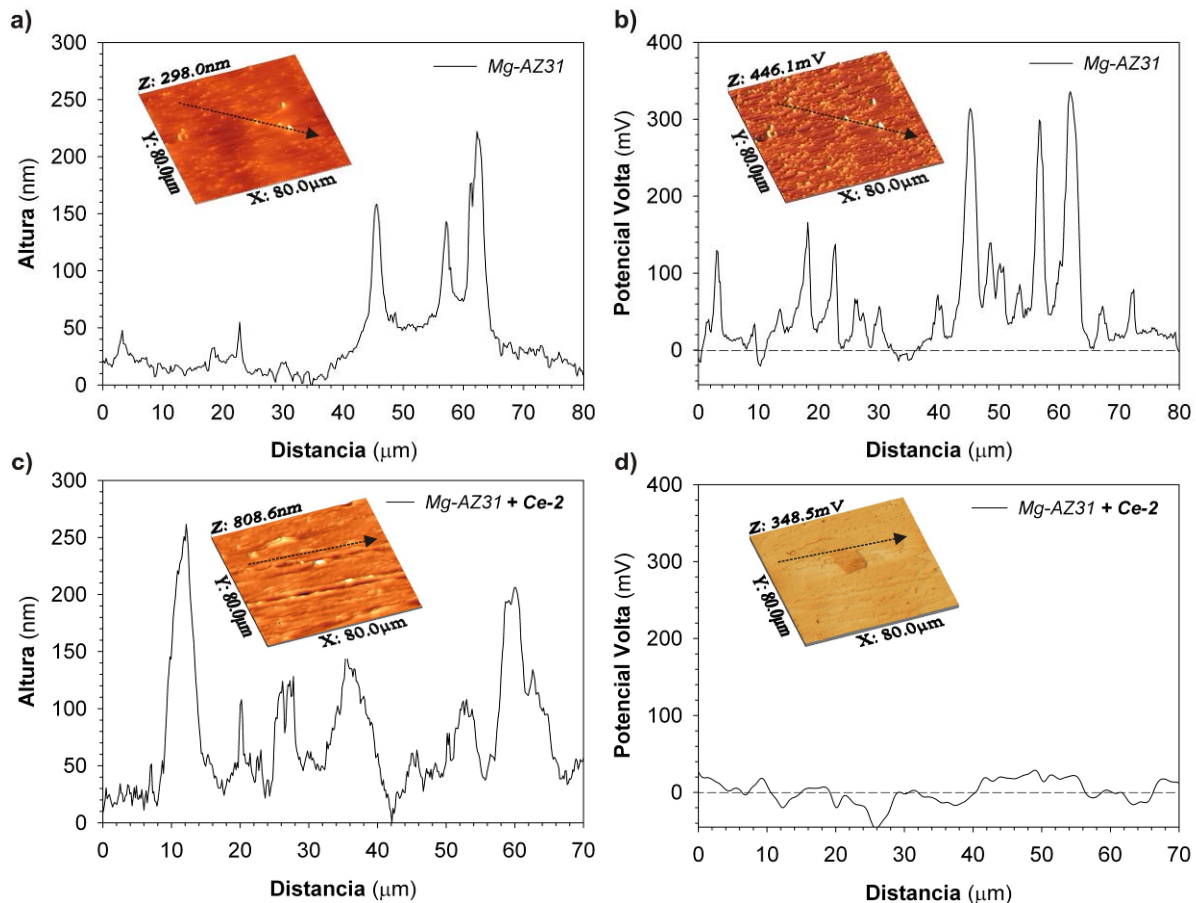


Figura 8.17. Mapas de topografía y potencial Volta obtenidos por SKPFM de la superficie: a) y b) Mg-AZ31 y, c) y d) recubrimiento vítreo Ce-2

8.3.4 Caracterización electroquímica de los recubrimientos vítreos de cerio

El objetivo de los recubrimientos de cerio es proporcionar protección activa frente a la corrosión, aunque un bajo espesor y fisuración implica que deben ser utilizadas en servicio con capas de imprimación y acabado que aseguren un efecto barrera. En la caracterización electroquímica de los recubrimientos, se han realizado ensayos a tiempos relativamente cortos usando un electrolito diluido de NaCl al 0,05M. Los estudios se han enfocado a determinar si el cerio que forma una estructura vítrea puede difundirse y activar los mecanismos de protección descritos en los capítulos precedentes.

El AA2024 y el Mg-AZ31 usados para realizar la caracterización electroquímica de los recubrimientos de cerio se han sometido a una limpieza por decapado químico. En el caso del AA2024 se aplicó el decapado de EADS y en el Mg-AZ31 se usó el tratamiento que combina NaOH y HNO₃, Tabla 8.1, identificados como adecuados para obtener recubrimientos homogéneos y bien adheridos a la superficie.

8.3.4.1 Caracterización electroquímica del recubrimiento vítreo Ce-1 sobre AA2024

La Figura 8.17 muestra la curva de polarización anódica del recubrimiento Ce-1 sobre AA2024 en una solución de NaCl al 0,05M en comparación con el sustrato desnudo. El recubrimiento Ce-1 muestra un aumento de la reacción anódica con una protección de barrera prácticamente nula.

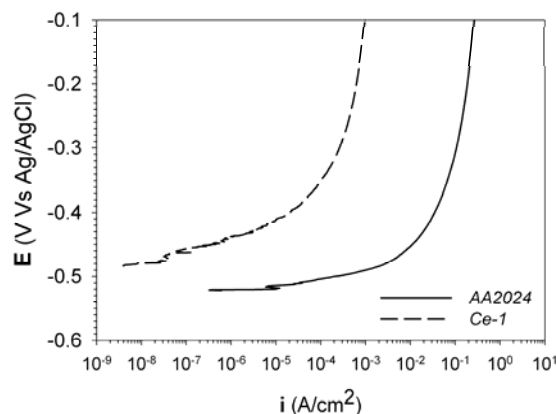


Figura 8.17. Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0,05 M del recubrimiento vítreo Ce-1 sobre AA2024 tras 1 hora de inmersión en comparación con el sustrato desnudo

La presencia de la capa genera una disminución de la densidad de corriente en dos órdenes de magnitud respecto al sustrato desnudo. Sin embargo, las escasas propiedades barrera del recubrimiento se evidencian en el aumento progresivo de la densidad de corriente con el potencial.

La Figura 8.18 muestra el comportamiento del potencial de circuito abierto (OCP) del recubrimiento Ce-1 sobre AA2024 en una solución de NaCl 0,05M. El valor del potencial inicial, en torno a -480 mV, disminuye progresivamente durante las dos primeras horas de inmersión en más de 200 mV y a partir de ahí aumenta hasta llegar a los valores iniciales, ~ -500 mV para 10 horas de inmersión, permaneciendo prácticamente constante con un potencial de corrosión casi-estable (E_{corr}) hasta el final de la medida a 72 horas.

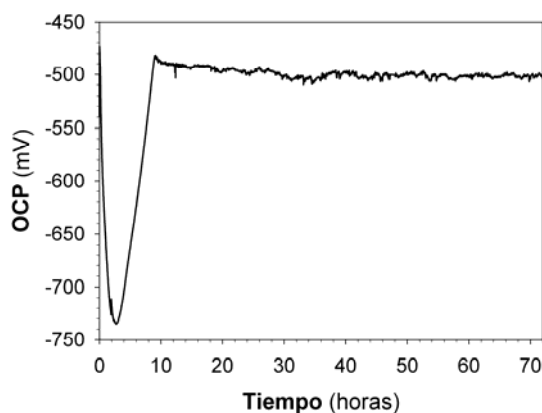


Figura 8.18. Potencial de circuito abierto del recubrimiento Ce-1 sobre AA2024 en función del tiempo en NaCl 0,05 M

La Figura 8.19 muestra fotografías tomadas a diferentes tiempos durante la medida del OCP. Las fisuras presentes en el recubrimiento Ce-1 facilitan los caminos para que el electrolito entre en contacto con el aluminio y se produzca la corrosión. De hecho, la observación de la superficie en contacto con el electrolito muestra las primeras picaduras visibles tras 24 horas de inmersión, Figura 8.19a. Sin embargo, la coloración amarilla de toda la superficie del material desde las primeras horas de inmersión es una señal clara de la participación del cerio en los mecanismos de protección activa, efecto que se hace más pronunciado con el tiempo de inmersión. Así, la significativa reducción del potencial durante las primeras horas de inmersión correspondería al inicio de la corrosión, que activa el mecanismo de protección catódica del cerio, obligando a que el E_{corr} se desplace primero a valores más negativos y después a valores más nobles. La observación de la muestra a 48 y 72 horas de inmersión permite distinguir varias picaduras (Figura 8.19, círculo rojo) que se mantienen pasivas.

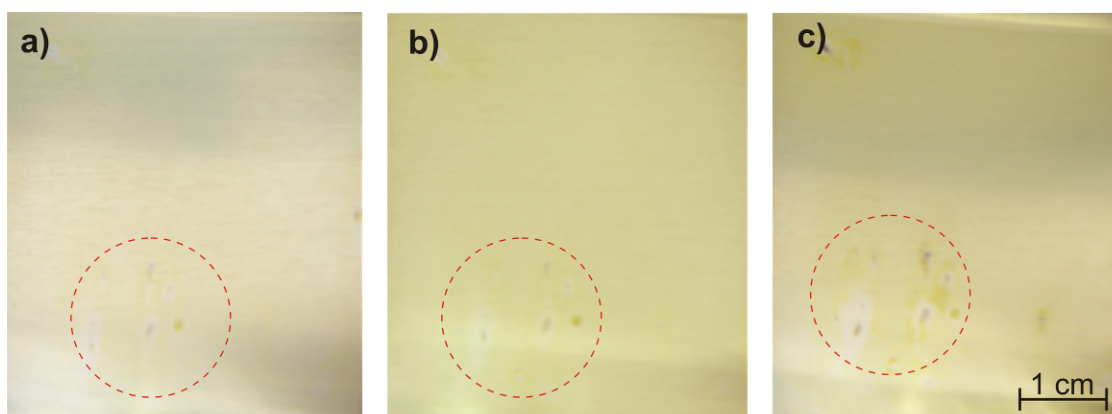


Figura 8.20. Fotografías del recubrimiento vítreo Ce-1 durante el ensayo del OCP en función del tiempo: a) 24, b) 48 y c) 72 horas

El análisis MEB-EDS del recubrimiento Ce-1, realizado después del ensayo del OCP tras 72 horas de inmersión, mostró concentraciones de cerio diferentes a lo largo de toda la superficie. La relación entre Ce/O medida en la capa sin inmersión fue de 23,2/76,8 % atómico. Durante la inmersión se encontraron zonas con relaciones de Ce/O de 45,2/54,8 % atómico.

Por otro lado, la Figura 8.20 presenta el análisis MEB-EDS realizado en una de las picaduras formadas durante la inmersión y en una de las zonas cercanas.

La micrografía de la picadura muestra un recubrimiento fisurado, pero que cubre efectivamente toda la zona. El análisis revela una alta concentración de cerio en el interior de la picadura –Figura 8.20a– con valores de Ce/O de 47,8/52,2 % atómico, mayor a la relación inicial en la capa sin inmersión. Adicionalmente, la Figura 8.20b, correspondiente a las inmediaciones, mostró un recubrimiento más fino y el análisis reveló relaciones de Ce/O menores a la composición nominal y a las obtenidas en el interior de la picadura. De hecho, cabe resaltar que en algunas zonas no fue posible detectar señal de cerio.

Se demuestra, por tanto, que el cerio del recubrimiento tiene la capacidad de lixiviarse, difundirse y precipitar sobre los sitios catódicos inhibiendo la corrosión generalizada del material, formando compuestos estables ya sea óxidos o hidróxidos de cerio. El adelgazamiento de la capa en las inmediaciones de la picadura sugiere que ésta se está disolviendo a medida que el cerio se difunde.

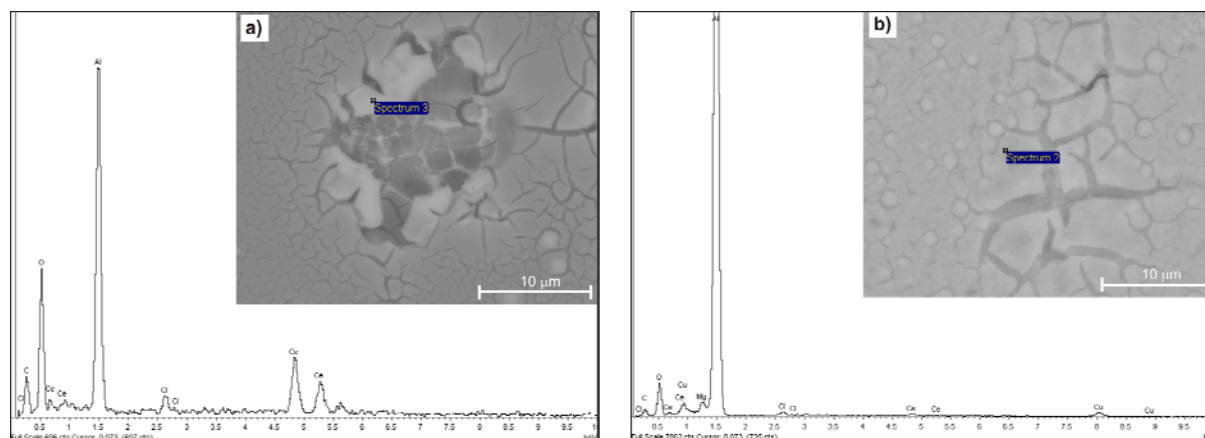


Figura 8.20. Micrografías MEB y análisis EDS del recubrimiento Ce-1 después de la medida de OCP tras 72 horas de inmersión en NaCl al 0,05M

La Figura 8.21 muestra los perfiles GDOES del recubrimiento Ce-1 sobre AA2024 en función del tiempo de inmersión en NaCl 0,05M. La figura incluye los perfiles de cerio, carbono, aluminio, oxígeno y cobre para estudiar la evolución de los principales componentes del recubrimiento y de la aleación AA2024. En este caso se observan zonas de 5 mm de diámetro completando la caracterización por MEB.

En el perfil GDOES de la muestra original se distinguen tres zonas diferentes: I) correspondiente al recubrimiento, II) una zona intermedia entre éste y la aleación y, III) la aleación AA2024. La zona I (6 segundos) se ha definido por el momento en donde comienza a detectarse el aluminio. El contenido de aluminio detectado en la zona II (10 segundos), puede corresponder a la capa natural de óxido de aluminio, observada también por otros autores [21, 27]. En esta misma zona, también se detectó cerio y carbono, resultante de una posible infiltración del sol en la capa porosa de alúmina durante el proceso de deposición de la capa. La zona III corresponde al sustrato metálico.

Los tiempos de adquisición de los perfiles fueron relativamente cortos, acorde con espesores delgados tanto del recubrimiento como del óxido de aluminio. La evaluación de los perfiles GDOES en función del tiempo de inmersión es complicada, ya que como se mencionó en los análisis de MEB-EDS después del ensayo de OCP, la superficie muestra una distribución inhomogénea del cerio. Sin embargo, es claro que hay una reducción considerable del espesor del recubrimiento durante el tiempo de exposición; de ahí que la zona I se reduzca detectándose a tiempos menores de adquisición, pasando de 6 a ~ 2 segundos. Tras 72 horas, esta reducción es mucho más evidente tomando menos de dos segundos en medir el perfil del cerio correspondiente al recubrimiento (Zona I). La reducción del espesor del recubrimiento de Ce-1 tras tiempos cortos de inmersión, es un

indicador claro de la lixiviación del cerio a la solución y, de la difusión y precipitación de éste en las zonas donde se está produciendo la corrosión.

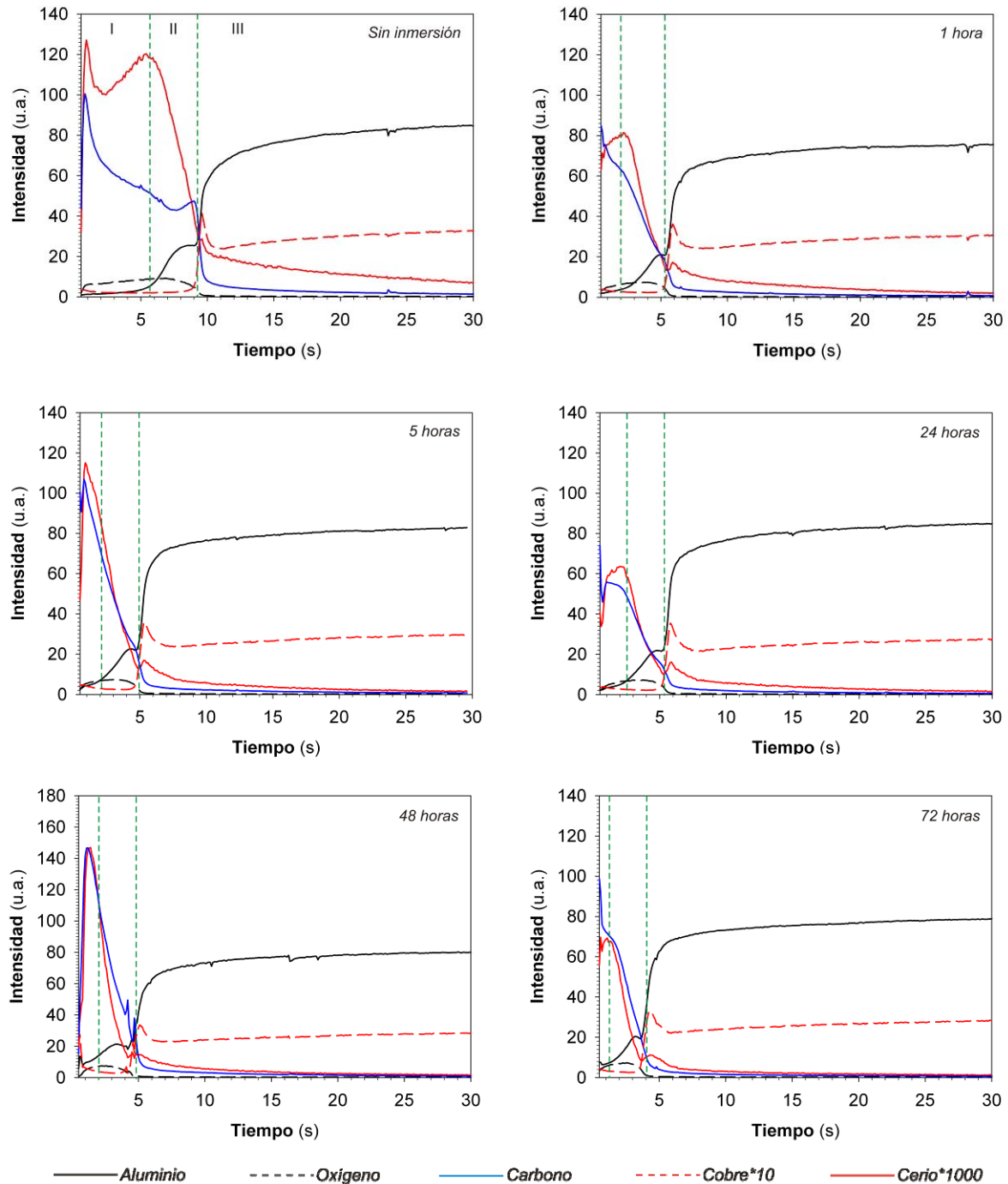


Figura 8.21. Perfiles GDOES del recubrimiento vítreo Ce-1 sobre AA2024 en función del tiempo de inmersión en cloruro de sodio al 0,05M

Durante el ensayo, la muestra fue expuesta al electrolito y retirada a diferentes tiempos para realizar la adquisición de los perfiles. La Figura 8.22, muestra el recubrimiento Ce-1 con las diferentes

áreas analizadas a los diferentes tiempos de inmersión. La figura incluye también la ampliación la zona de análisis tras 72 horas de inmersión en comparación con la zona de análisis realizada sobre el AA2024 e inmerso durante 24 horas en cloruro de sodio 0,05M. Las zonas de análisis y la superficie expuesta al electrolito no muestran señales agresivas de corrosión en comparación con el AA2024, en donde estas señales de corrosión son evidentes. Así, la difusión del cerio al electrolito protege efectivamente los defectos de hasta 5 mm de diámetro.

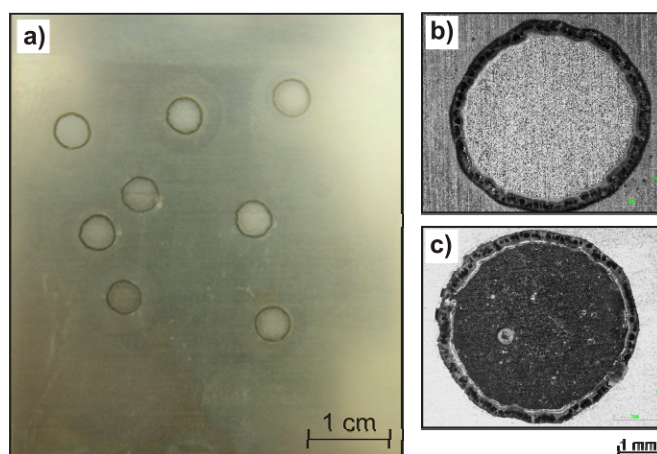


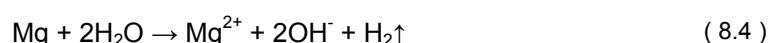
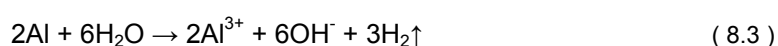
Figura 8.22. Fotografías de a) las zonas de análisis realizadas con el GDOES en el recubrimiento vítreo Ce-1 en función del tiempo de inmersión en NaCl al 0,05M, b) ampliación del spot tras 72 horas de inmersión y c) Zona de análisis realizado sobre el AA2024 e inmerso durante 24 horas en NaCl al 0,05M

Por otro lado, el análisis de la interfase – Figura 8.21, zona II – en función del tiempo de inmersión muestra que la intensidad del cerio cambia respecto a la del aluminio. Este último presenta una intensidad máxima de 20 u.a., mientras que la de cerio varía en intensidad y distribución. Este comportamiento puede estar relacionado con la movilidad y precipitación del cerio en los sitios donde la corrosión se está desarrollando, produciendo una mezcla de óxidos de cerio, aluminio y cobre.

La Figura 8.23 ilustra esquemáticamente el posible mecanismo de protección del recubrimiento Ce-1. El recubrimiento en su estado inicial, Figura 8.23a incluye la aleación de aluminio con la delgada capa de alúmina y el recubrimiento ^[21]. El esquema ilustra la presencia de fisuras y la infiltración del sol Ce-1 en la capa porosa de alúmina.

Cuando el recubrimiento entra en contacto con el electrolito, Figura 8.23b, las fisuras permiten que el electrolito entre rápidamente en contacto con el sustrato metálico. Los iones cloruro Cl^- pueden atravesar y romper la capa de óxido de aluminio natural, especialmente en los sitios donde la capa es más delgada, y que corresponden a los intermetálicos de la fase S (Al_2CuMg), con menor contenido de aluminio ^[28].

La reacción del aluminio y el magnesio con el agua producen un aumento de pH local según las siguientes ecuaciones:



Los productos que se generan simultáneamente en las reacciones de oxidación y reducción del proceso corrosivo (Capítulo 1, *Apartado 1.1.3: Procesos de corrosión*), pueden lixivarse a la solución o, según las condiciones locales de pH y potencial, favorecer su precipitación. Por otro lado, el medio líquido facilita la movilidad de los iones cerio (Figura 8.23b, color amarillo) lixiviándose a la solución y difundiendo a las zonas catódicas donde se está produciendo la corrosión.

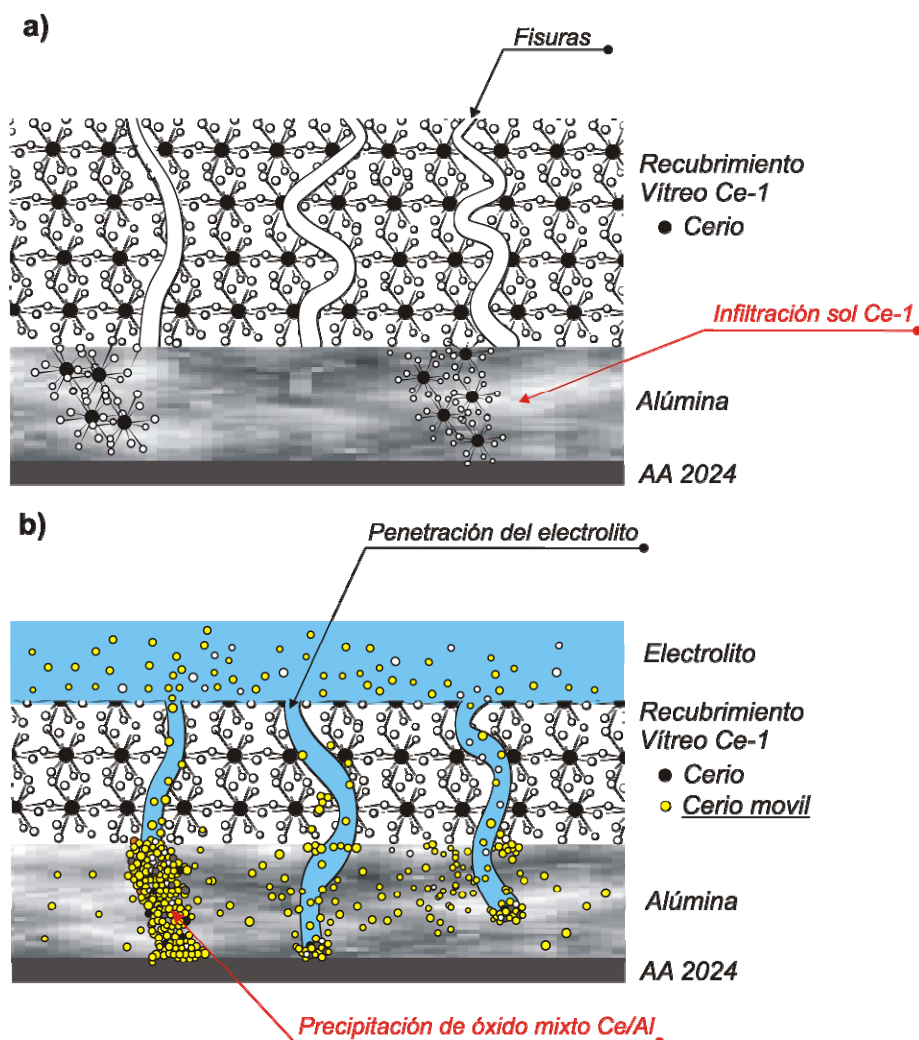


Figura 8.23. Esquema del mecanismo de protección del recubrimiento vítreo Ce-1:
a) sin inmersión y b) en inmersión

Las condiciones de pH en valores superiores a 8 favorecen la precipitación de los compuestos de cerio, según el diagrama de Pourbaix ^[29]. El cerio en la red vítreo (Figura 8.23b, color negro) encontraría también las condiciones de pH para transformarse al estado cristalino correspondiente, termodinámicamente más estable, (Figura 8.23b, color amarillo), precipitando y sellando de esta forma los caminos para que la corrosión no se propague a toda la área expuesta. En concordancia con los resultados obtenidos de las medidas de OCP, MEB-EDS y GDOES, el mecanismo más probable es la formación de una interfase densa constituida por una mezcla de óxidos de cerio y aluminio.

8.3.4.2 Caracterización electroquímica del recubrimiento vítreo Ce-2 sobre Mg-AZ31

Las aleaciones de magnesio son mucho más reactivas que las de aluminio, debido a que el magnesio posee el valor de potencial de electronegatividad más alto de los metales (-2,38 V) y, en consecuencia, una gran tendencia a polarizarse anódicamente en soluciones salinas (Capítulo 1, Tabla 1.4). Las opciones para prevenir la corrosión galvánica son dos: minimizar la diferencia de potenciales químicos entre el magnesio y el material catódico, o inhibir la celda galvánica químicamente para evitar la evolución de H_2 [26d].

El magnesio reacciona con el agua según la ecuación 8.4. El hidróxido de magnesio que se forma cuando el metal entra en contacto con el agua no es estable y en presencia de aniones como el Cl^- o SO_4^{2-} producen la disolución del metal [25, 26d].

La Figura 8.24 muestra la apariencia del recubrimiento Ce-2 sobre Mg-AZ31 tras 4 horas de inmersión en NaCl al 0,05M, en comparación con el aspecto del sustrato desnudo Mg-AZ31 (pulido mecánico sin limpieza). La línea punteada en las figuras delimita la zona expuesta al electrolito.

El Mg-AZ-31 muestra corrosión generalizada en toda la superficie expuesta. En algunas zonas, debido a la rápida velocidad de corrosión, se observa la disolución y oxidación del metal, ampliación Figura 8.24b.

El recubrimiento Ce-2 no muestra señales agresivas de corrosión y no se observó evolución de H_2 durante la exposición al electrolito. La zona expuesta, en general, se mantiene libre de corrosión y con un aspecto similar al de la muestra sin exposición. Es posible observar un precipitado a lo largo del límite de la zona expuesta, debido a la corrosión por rendija provocada posiblemente por la celda utilizada para el ensayo de inmersión. Otras zonas muestran precipitados (flechas rojas en la ampliación de la Figura 8.24a), cuya coloración mas amarilla indica la presencia del cerio en los mecanismos de protección.

Ya se había observado que el recubrimiento Ce-2 cubre perfectamente el material evitando los cambios de potencial en la superficie del magnesio (Figura 8.16) disminuyendo su susceptibilidad a la corrosión galvánica. Cuando el electrolito penetra a través de las fisuras del recubrimiento, la alta reactividad del magnesio provoca un aumento significativo del pH (ecuación 8.4), así el cerio puede precipitar y evitar la propagación de la corrosión, de forma análoga al mecanismo descrito para el recubrimiento Ce-1 sobre AA2024. Los valores de pH locales facilitan reacciones para la precipitación de Ce^{4+} (pH superiores a 10, diagrama de Pourbaix) [29]. Esto explicaría la intensidad del color amarillo – característico del CeO_2 y compuestos de Ce^{4+} – observada en la superficie después de la exposición al electrolito.

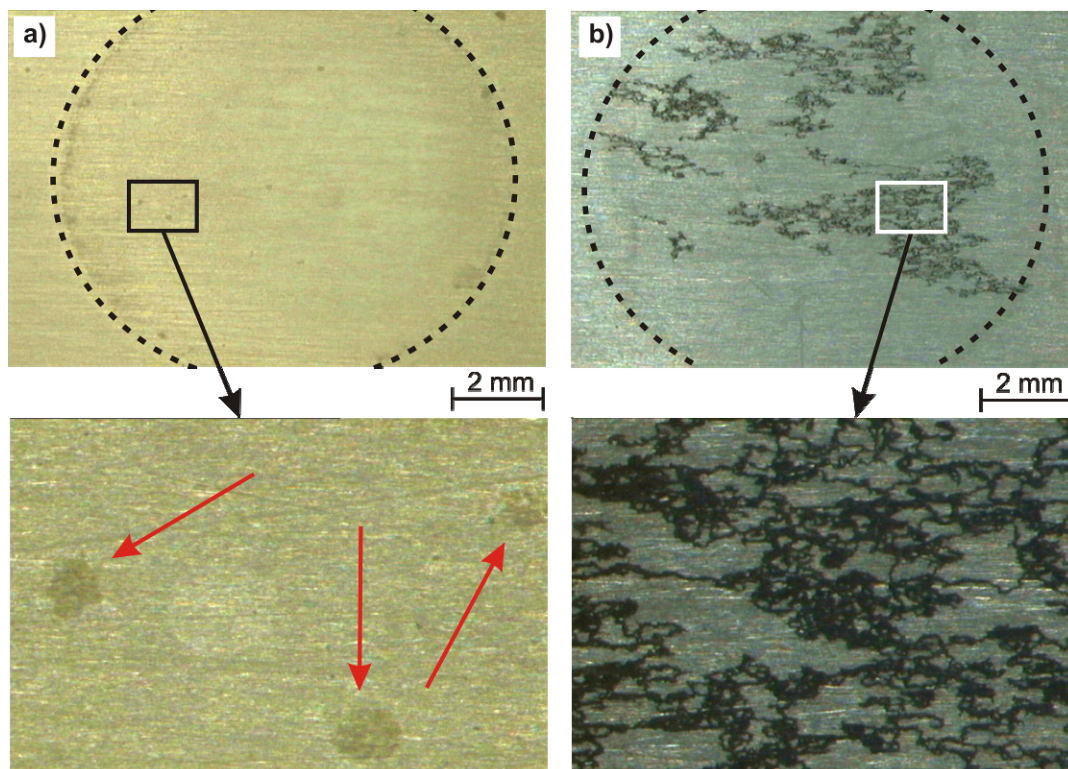


Figura 8.24. Fotografías de a) recubrimiento vítreo Ce-2 sobre Mg-AZ31 y b) sustrato desnudo Mg-AZ31 (pulido mecánico sin limpieza), tras 4 horas de inmersión en NaCl al 0,05M

La Figura 8.25 muestra las micrografías MEB de la superficie (obtenidas sobre muestra inclinada) y el corte transversal del Mg-AZ31 recubierto con Ce-2 tras 7 días de inmersión en NaCl 0,05 M. En las micrografías, la flecha amarilla corresponde al recubrimiento Ce-2 y la roja al sustrato Mg-AZ31.

A pesar de las fisuras superficiales (Figura 8.25a), no se observaron desprendimientos del recubrimiento tras la inmersión. De hecho, la observación en corte transversal permitió confirmar la excelente adherencia del recubrimiento al sustrato metálico. Las micrografías de las Figuras 8.25b y 8.25c corresponden a las zonas más representativas. En la primera, se observa la propagación de la corrosión a través de las fisuras del recubrimiento (flecha blanca). En la segunda, se muestra una zona menos afectada, donde se distingue la formación de una nueva interfase entre el recubrimiento Ce-2 y la aleación (flecha azul).

La Figura 8.25d muestra la ampliación del recuadro en la micrografía de la Figura 8.25c, confirmando que el espesor del recubrimiento antes (Figura 8.15b) y después de la inmersión permanece prácticamente constante. La nueva interfase se distribuye homogéneamente por debajo del recubrimiento con un espesor de ~ 100 nm, Figura 8.25d. Sobre esta muestra se realizó análisis GDOES, con el fin de determinar la composición del perfil y dilucidar la participación del cerio en los mecanismos de protección del sustrato.

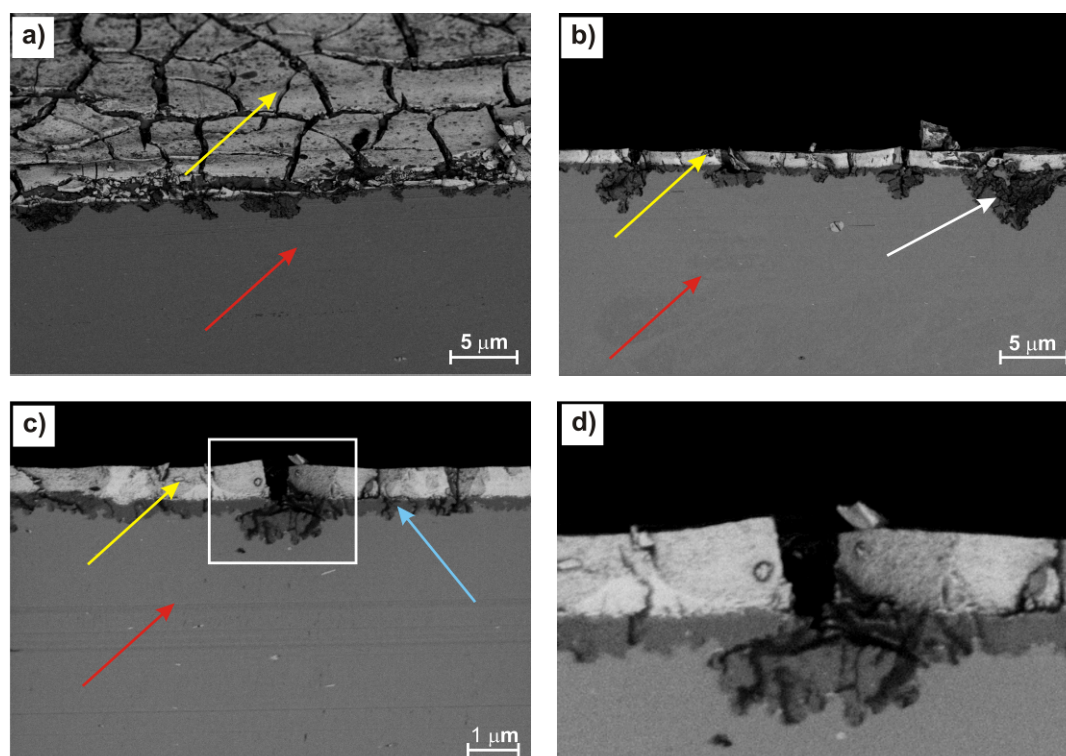


Figura 8.25. Micrografías MEB del recubrimiento vítreo Ce-2 sobre Mg-AZ31 tras 7 días de inmersión en NaCl al 0,05M. a) superficie y, b), c) y d) cortes transversales

La Figura 8.26 muestra los perfiles GDOES del recubrimiento Ce-2 antes y después de 7 días de inmersión en NaCl 0,05M. La figura incluye los perfiles del cerio, magnesio, aluminio y oxígeno. Se realizaron medidas sobre varias zonas a lo largo de una muestra de 10 x 7 cm².

En la muestra sin inmersión, puede verse claramente el límite entre el recubrimiento y el sustrato, tras ~ 8 segundos de adquisición de los perfiles. Las dos medidas – tomadas a 3 cm de distancia – muestran prácticamente el mismo perfil, confirmando la homogeneidad de la composición del recubrimiento a lo largo de la muestra.

Las medidas sobre el recubrimiento después de la inmersión se desarrollaron sobre zonas similares y próximas a las tomadas al recubrimiento sin inmersión. Se realizó una medida extra para mejorar el análisis.

En los perfiles, Figura 8.26 derecha, la línea tras ~ 8 segundos de adquisición identifica la zona correspondiente al espesor original del recubrimiento sin inmersión, indicando el límite entre el recubrimiento y el sustrato, ya no está tan claramente definido.

Tomando como referencia la señal del cerio, se observa que después de ~ 8 segundos, se sigue detectando cerio hasta llegar a ~ 15 segundos de adquisición. En esta misma zona, se encontraron cantidades de magnesio, aluminio y oxígeno. Los intermetálicos de Al_xMn_y y Al-Mn-Zn ^[24, 26] presentes en la aleación se oxidan junto con la matrix de magnesio y generar un aumento considerable de pH, facilitando la precipitación de óxidos o hidróxidos de cerio en combinación con los elementos de la

aleación. Esta interfase formada básicamente por una mezcla de óxidos/hidróxidos de cerio, magnesio y aluminio evita la evolución de la corrosión del material.

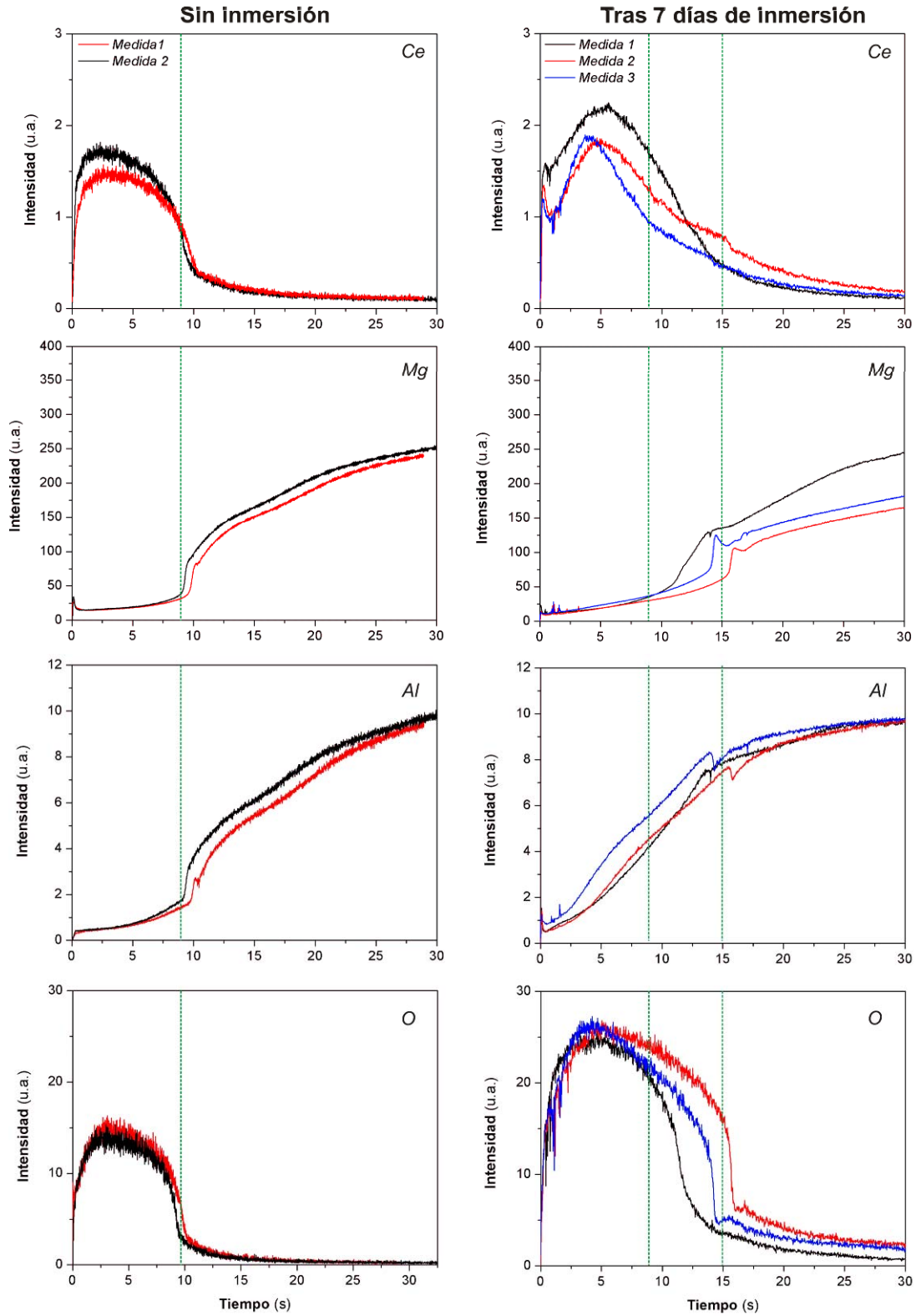


Figura 8.27. Perfiles GDOES del recubrimiento vítreo Ce-2 sobre Mg-AZ31 sin inmersión (izquierda) y tras 7 días de inmersión (derecha) en NaCl 0,05M

Estos resultados confirman que el cerio del recubrimiento Ce-2 tiene la capacidad de difundirse y mezclarse con elementos de la aleación de magnesio para formar una interfase estable y resistente frente al proceso de corrosión.

La diferencia observada entre las tres medidas se atribuye a la movilidad del cerio, que genera gradientes de concentración dependiendo de la actividad de auto-reparación sobre el sustrato en zonas preferenciales.

8.3.5. Resistencia a la corrosión de los recubrimientos vítreos de cerio combinados con pinturas

La principal función de las capas de cerio es proporcionar un mecanismo de protección activa a los sustratos metálicos. En los apartados precedentes se ha demostrado la capacidad de inhibición de los recubrimientos de cerio.

En este apartado se presentan los resultados más relevantes de la caracterización de los recubrimientos de cerio con diferentes pinturas y acabados superficiales frente a la corrosión a través de ensayos normalizados.

8.3.5.1. Resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio con el recubrimiento vítreo Ce-1 y pinturas base epoxi/poliéster

El recubrimiento Ce-1 se aplicó sobre AA6013, AA6061 y AA3105 mediante pulverización automática en colaboración con el centro IPA Fraunhofer Gesellschaft (Stuttgart, Alemania).

Las aleaciones AA6013 y AA6061 corresponden a los demostradores de EADS (Figura 8.5) y sus resultados se presentan en primer lugar. A continuación, se muestran los resultados sobre AA3105 producido en Plalam SpA, usado en aplicaciones en la industria de los electrodomésticos y cerramientos de construcción.

El espesor del recubrimiento Ce-1 obtenido por el método de pulverización automática se sitúa entre 1 y 1,5 μm . Las capas de pinturas acuosas base epoxi también se depositaron por pulverización automática (Mankiewicz Seevenax 313-02, espesor: 15-25 μm y 311-03, espesor: 25-30 μm). Las propiedades de adherencia al sustrato y a las capas de pintura son excelentes, tanto en condiciones secas como húmedas, según las normas ISO 2409, ISO 4628-1 e ISO 4628-2.

Las Figuras 8.27a y 8.27b muestran el demostrador EADS tras la exposición a 500 y 1000 horas de niebla salina; destaca la excelente adherencia de los recubrimientos sobre la superficie del panel.

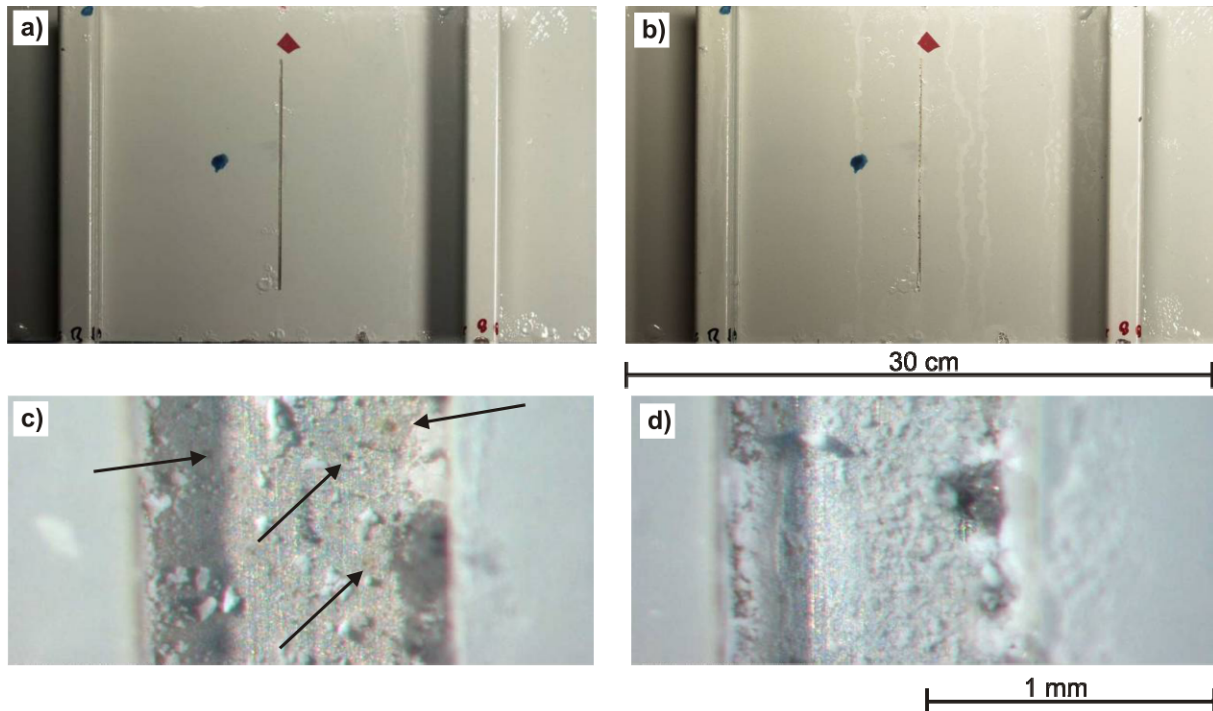


Figura 8.27. Demostrador recubierto con la capa Ce-1 y pinturas base epoxi tras a) 500 y b) 1000 horas en niebla salina según la norma ASTM B-117. Ampliación del corte tras 1000 horas: c) capa Ce-1 y pinturas base epoxi y d) Sistema de protección a modo de ejemplo de una capa de ZrO_2 y las mismas pinturas base epoxi

La Figura 8.27c corresponde a la ampliación del corte tras 1000 horas de exposición a niebla salina, donde se observa que la región del defecto se mantiene protegida por la presencia del inhibidor en el recubrimiento. Las flechas indican algunos precipitados de color amarillo. Este comportamiento es un claro indicador de la capacidad de pasivación y protección activa del recubrimiento Ce-1. De hecho, la comparación con un demostrador protegido con una capa de ZrO_2 , Figura 8.27d, muestra la región del defecto totalmente cubierta por productos de corrosión sobre toda la superficie.

Por otro lado, si bien el defecto se mantiene sin indicios de corrosión agresiva, en otras zonas del panel se observó la formación de ampollas, Figura 8.28a. La Figura 8.28b corresponde a la pestaña del demostrador, donde puede verse claramente la ampolla formada durante la exposición, asociada a la geometría y método de deposición. Durante la deposición por pulverización, la zona de las pestañas (Figura 8.5c) es uno de los puntos más críticos a recubrir; de hecho, en uno de los paneles se observó la formación de ampollas tras 168 horas de ensayo, pero en ninguno se detectó la presencia de picaduras. Solo tras 1000 horas de niebla salina pudieron detectarse algunas picaduras, principalmente en las zonas de los bordes y de las pestañas, debido a la limitada accesibilidad en el proceso de pulverización.

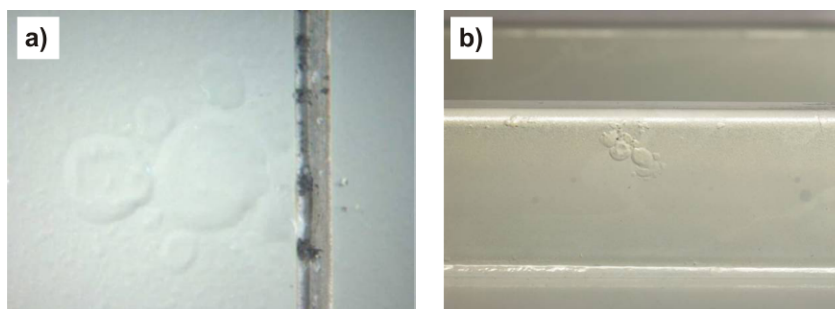


Figura 8.28. Demostrador recubierto con la capa Ce-1 y pinturas base epoxi tras 1000 horas en niebla salina según la norma ASTM B-117. **a)** Ampliación zona del defecto y **b)** Aspecto de una de las pestañas (Figura 8.5c)

La Figura 8.29 muestra la fotografía del demostrador tras la exposición durante 960 horas de ensayo de corrosión filiforme (Capítulo 1, Apartado 1.1.3.4). La observación visual mostró una excelente protección frente a la corrosión filiforme, sin aparición de ampollas o deslaminación.

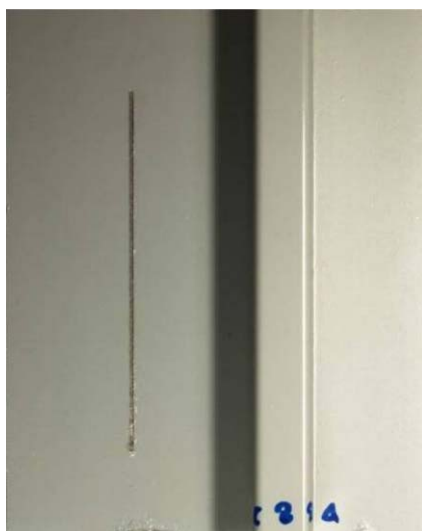


Figura 8.29. Demostrador recubierto con la capa Ce-1 y pinturas base epoxi tras 960 h de ensayo de corrosión filiforme

En este ensayo, el defecto artificial y los bordes son las zonas más susceptibles a desarrollar corrosión filiforme. La inspección de la muestra tras 500 horas de exposición mostró la formación de tan sólo 4 filamentos en las vecindades del defecto. La longitud media fue de 2,5 mm, aunque en uno de los demostradores se encontró un filamento con una longitud de 7,1 mm. Tras 960 horas, no se observó el aumento en el número de filamentos, y la longitud media aumentó ligeramente a 3.1 mm.

Por otro lado, los bordes y la pestaña del demostrador no evidenciaron la presencia de ampollas o filamentos. El borde inferior, Figura 8.29, muestra una susceptibilidad mayor que las otras regiones del panel debido al menor espesor del recubrimiento en esta zona.

Finalmente, la Figura 8.30 muestra la fotografía del defecto en el demostrador tras 48 y 500 horas del ensayo de inmersión-emersión alterna. Al igual que en el ensayo en niebla salina, el defecto

permanece pasivo hasta 1000 horas de exposición como resultado de la presencia del inhibidor. La actividad inhibidora se evidencia a tiempos prolongados de exposición por la presencia de la coloración amarilla sobre el defecto, Figura 8.30b, proveniente de la precipitación de compuestos de cerio, como se ha visto en los ensayos del recubrimiento sin pintura.

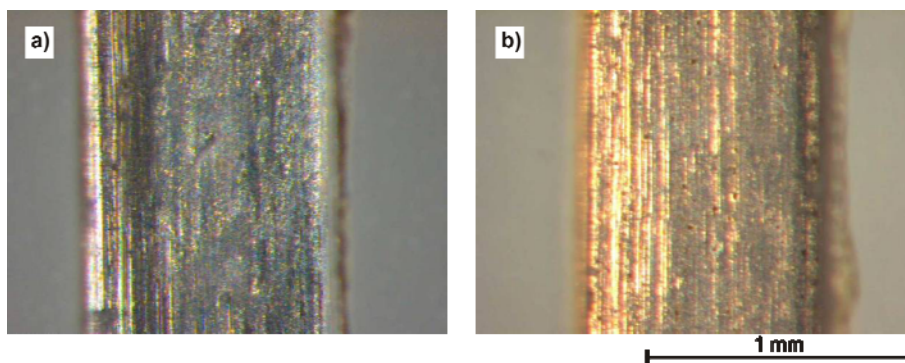


Figura 8.30. Demostrador recubierto con la capa Ce-1 y pinturas base epoxi tras el ensayo de inmersión y emersión alterna. a) 48 horas y b) 500 horas

En el caso de los demostradores AA3105 de Plalam, se recubrieron con la capa Ce-1 por pulverización automática en IPA Fraunhofer Gesellschaft (Stuttgart, Alemania) y posteriormente se depositaron las pinturas acuosas base poliéster (BASF CP22-0422, espesor: 15-25 μm y C124 0095-PS, espesor: 25-30 μm) por el procedimiento de recubrimiento continuo en bobina (coil-coating) en Plalam tras 10 días de la deposición de la capa Ce-1.

La Figura 8.31 muestra las fotografías de las láminas de AA3105, con el recubrimiento Ce-1 y las pinturas acuosas base poliéster, tras el ensayo de adherencia con repujado según la norma ISO 6272-2-2002. La figura incluye también un ensayo negativo de adherencia a modo de ejemplo, Figura 8.31c.

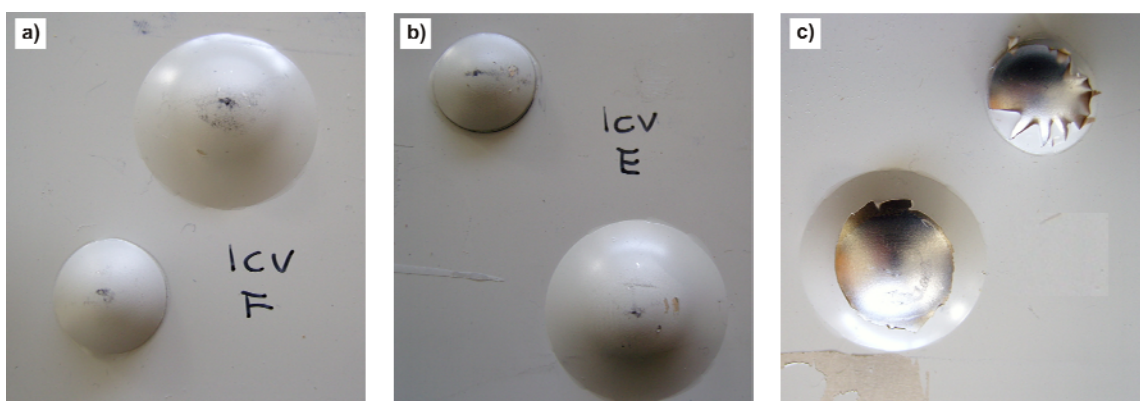


Figura 8.31. Ensayos de adherencia con repujado según la norma ISO 6272-2-2002 sobre muestras con pinturas base poliéster. a) y b) Recubrimiento Ce-1 y c) ejemplo de ensayo negativo

El resultado es excelente sin deslaminaciones ni defectos de adherencia. El ensayo se repitió en dos paneles diferentes mostrando el mismo resultado que confirma la perfecta adherencia del recubrimiento al sustrato y a las capas de imprimación base poliéster.

La Figura 8.32 muestra las fotografías de las láminas de AA3105, con el recubrimiento de Ce-1 y la pintura base poliéster, tras el ensayo de adherencia tras flexión en T según la norma ECCA T7 - 1996. La adherencia de la pintura es excelente sin evidencias de formación de grietas tras cuatro plegados, Figura 8.32c.

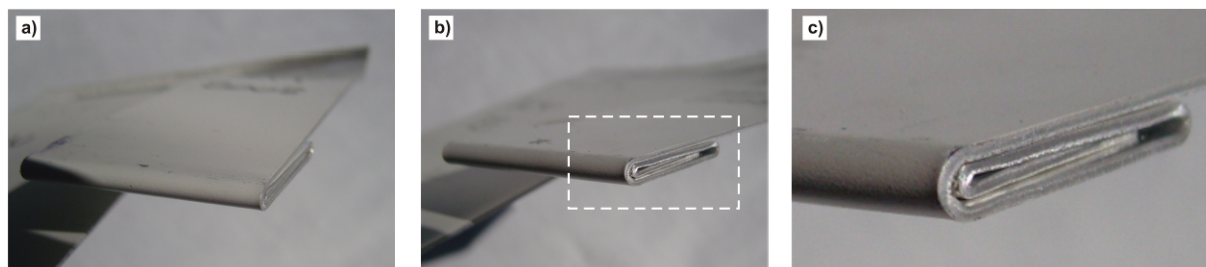


Figura 8.32. a) y b) Ensayos de adherencia tras flexión en T sobre muestras con el recubrimiento Ce-1 y pinturas base poliéster y c) detalle de la zona flexionada

La Figura 8.33 muestra el aspecto de las láminas de AA3105, con el recubrimiento Ce-1 y las pinturas base poliéster, tras la exposición durante 1000 horas en niebla salina. La región del defecto artificial muestra una mínima corrosión tras el ensayo. No se observó la formación de ampollas o deslaminaciones en la superficie del panel. En la fotografía de la Figura 8.33a se muestra una limitada formación de ampollas con un tamaño menor a 1mm.

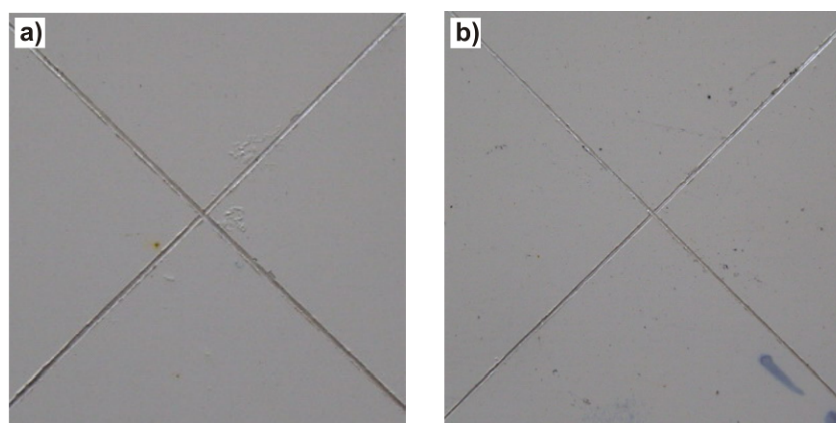


Figura 8.33. a) y b) Recubrimiento Ce-1 con pinturas base poliéster tras 1000 horas en niebla salina según la norma ASTM B-117

Los ensayos realizados sobre el recubrimiento Ce-1 con los dos tipos de pinturas epoxi/poliéster indican que la capa Ce-1 tiene una buena adherencia al sustrato y a las pinturas. Los sistemas de protección completos, capa Ce-1 + imprimación + acabado, satisfacen una gama amplia de necesidades y exigencias industriales, desde la aeronáutica hasta la construcción y los

electrodomésticos, a través de la capacidad de pasivación y protección activa contra la corrosión proporcionada por el recubrimiento vítreo de Ce_xO_y .

8.3.5.2. Resistencia a la corrosión del Mg-AZ91 con el recubrimiento vítreo Ce-2 y pinturas base epoxi

La aplicación del recubrimiento de Ce-2 sobre Mg-AZ91 se realizó por medio de inmersión-extracción a velocidad controlada en colaboración con el centro tecnológico INASMET-TECNALIA (San Sebastian, España). El espesor de la capa Ce-2 fue de 400 nm. La pintura base epoxi se depositó por pulverización automática en polvo en AKABA (San Sebastian, España).

Como se demostró previamente, la eficiencia de los recubrimientos vítreos depende de la preparación superficial del sustrato base. En el caso del Mg-AZ91 y Mg-AZ31, se seleccionaron limpiezas que combinan un ataque alcalino y uno ácido como las más adecuadas para la obtención de recubrimientos bien adheridos al sustrato. La superficie del Mg-AZ91 se preparó con tres pretratamientos superficiales: $\text{NaOH} + \text{HNO}_3$, $\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4$ y $\text{NaOH} + \text{HF}$ (descritos en detalle en la Tabla 8.1)^[23] y a continuación se depositaron la capa de Ce-2 y la pintura de acabado base epoxi.

La Figura 8.34 muestra los ensayos de adherencia con cortes cruzados en condiciones secas y bajo niebla salina, según las normas ISO 2409, ISO 4628-1 e ISO 4628-2.

Tras la producción del corte cruzado en condiciones secas, el pretratamiento con ácido nítrico presenta las peores propiedades de adherencia, mostrando desprendimiento de la pintura/recubrimiento del sustrato. A 168 horas de exposición en niebla salina, se observa el desprendimiento total de la pintura/recubrimiento del sustrato en el caso del ácido fosfórico y del nítrico. En el caso del sustrato desnudo, se observa que los bordes de la probeta son los más susceptibles a la corrosión provocando la disolución progresiva del material, que avanza con el tiempo de exposición. El pretratamiento con HF presenta las mejores condiciones para obtener una buena adherencia del recubrimiento al sustrato y a la pintura. Aún después de 312 horas la corrosión es mínima.

Por otro lado, el ensayo de niebla salina con defecto lineal según norma ASTM B-117 (Figura 8.35) muestra, en concordancia con el análisis de adherencia, que el pretratamiento con HF provee las mejores condiciones de protección frente a la corrosión del Mg-AZ91. Algunos autores reportan que el uso del HF conduce a la obtención de una fina capa MgF_2 , compuesto insoluble, que actúa como barrera debido a su carácter hidrofóbico, evitando la evolución de hidrógeno^[30]. Sin embargo, la combinación con capas de pintura muestran que cuando el electrolito entra en contacto con el metal la evolución de H_2 es inminente y produce la deslaminación final de las capas exteriores de pintura^[25]. De ahí, que la presencia de la capa de cerio aumente la propiedades de resistencia a la corrosión, alargando la vida útil del material.

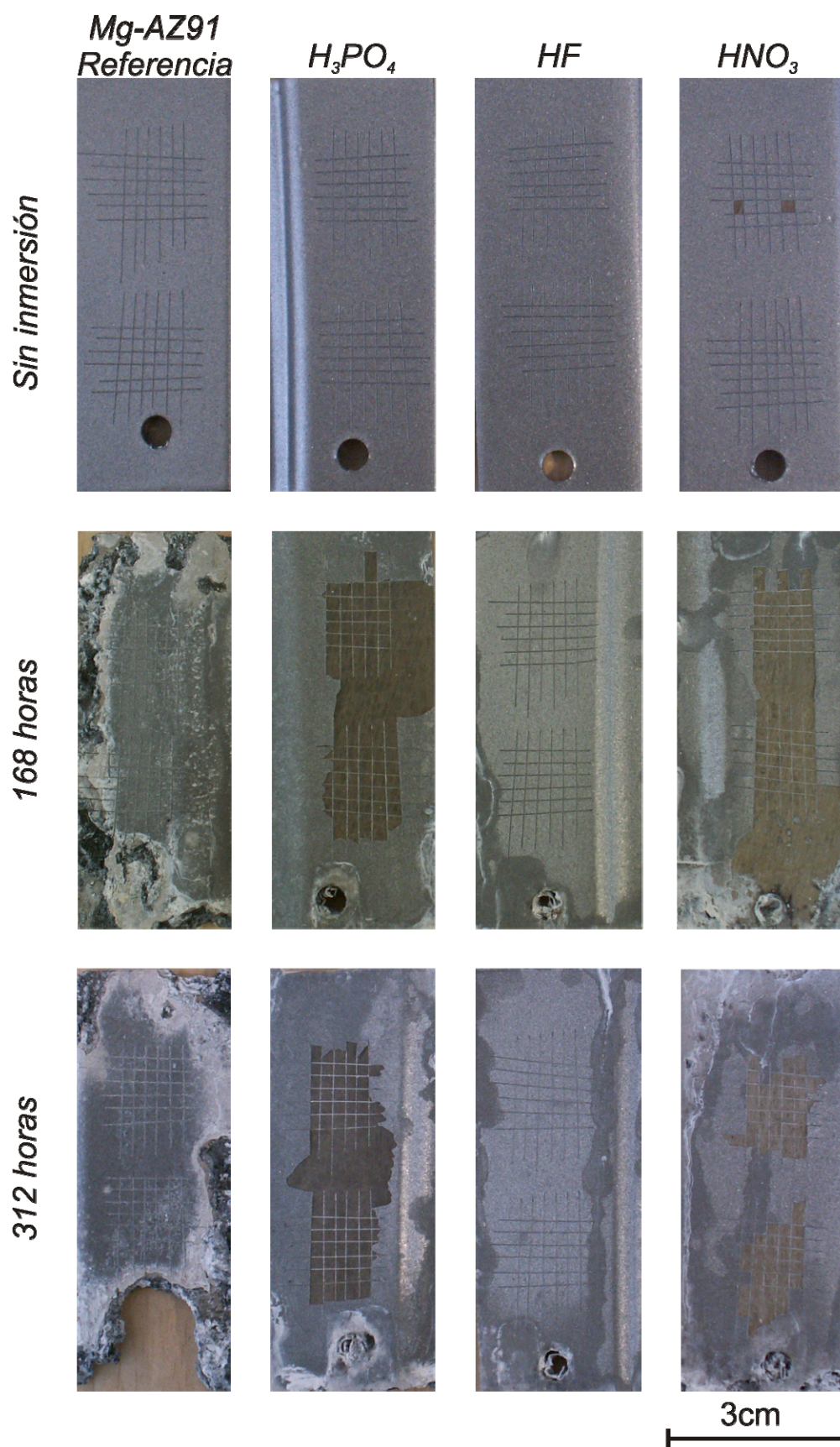


Figura 8.34. Ensayo de adherencia con cortes cruzados sobre el recubrimiento vítreo Ce-2 y la pintura base epoxi en función del pretratamiento superficial y el tiempo de exposición en niebla salina

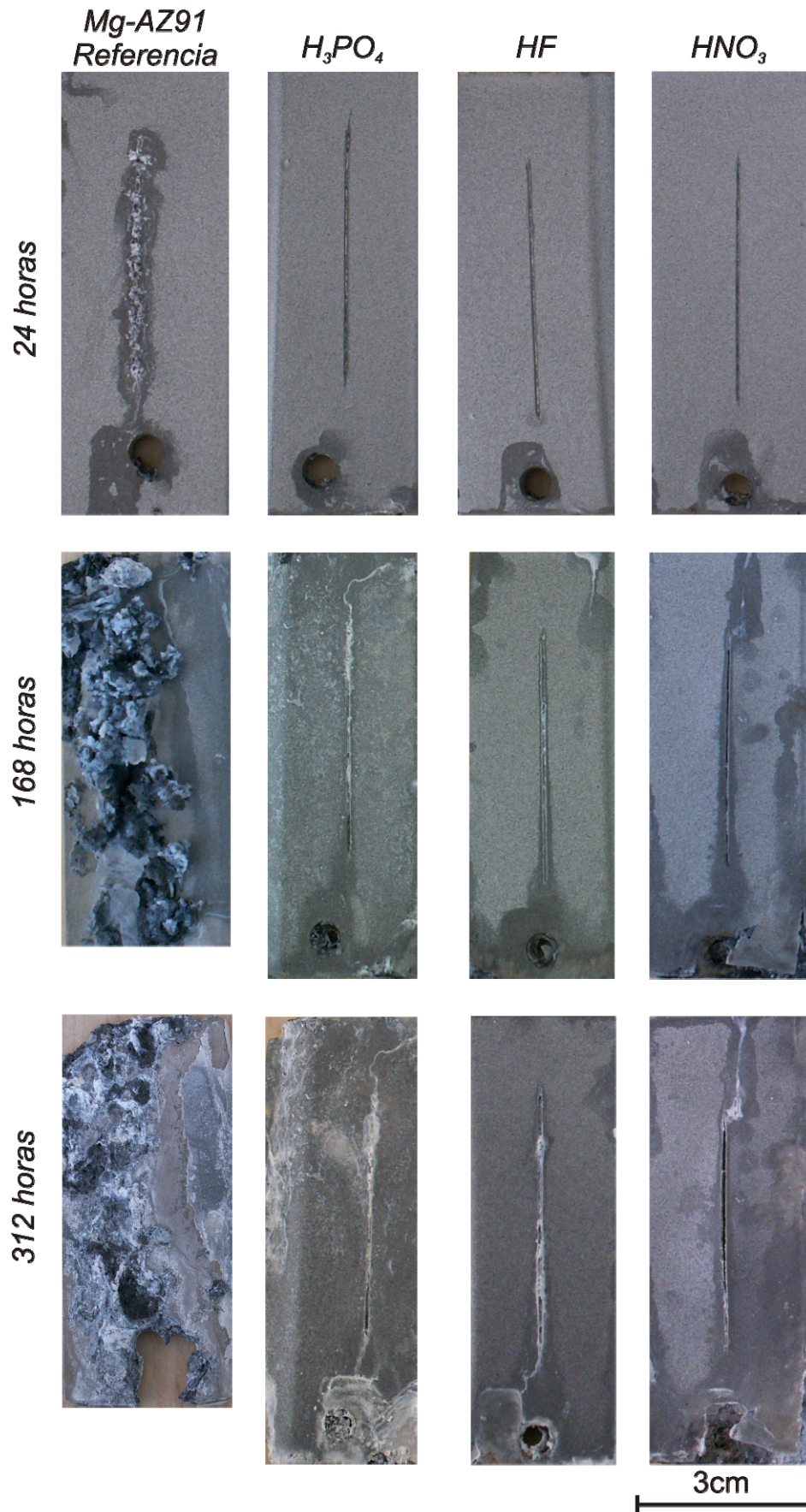


Figura 8.35. Ensayo de niebla salina sobre Mg AZ-91 con el recubrimiento vítreo Ce-2 y pintura base epoxi en función del pretratamiento superficial y del tiempo de exposición

Tras 168 horas de exposición, el defecto en el Mg-AZ91 desnudo muestra la altísima reactividad del magnesio, con la acumulación de productos de corrosión sobre toda la superficie. La corrosión de las probetas con la capa vítrea de Ce-2 no se desarrolla a la misma velocidad, confirmando que la presencia del cerio inhibe los procesos de corrosión, manteniendo pasivo el defecto y evitando la propagación de la corrosión. Sin embargo, los fallos de adherencia en las probetas pretratadas con ácido fosfórico y nítrico implican que la capa de pintura se vaya desprendiendo en función del tiempo dejando la superficie expuesta a la corrosión.

La presencia del inhibidor mantiene pasiva la zona del defecto, y la probeta pretratada con el HF muestra una excelente adherencia y resistencia a la corrosión hasta 312 horas de exposición en niebla salina.

8.4. CONCLUSIONES PARCIALES

Se prepararon soles de cerio con diferentes complejantes a dos valores de pH diferente, 2 y 6, para no afectar a los sustratos metálicos durante la deposición. Los soles son estables tras 1 año de almacenamiento a -5 °C conservando una viscosidad en torno a 2,5 mPa.s.

El proceso de inmersión-extracción permite obtener recubrimientos con espesores de 600 nm a la máxima velocidad, 55 cm/min, mientras que por pulverización automática se alcanzan espesores de hasta 1,5 µm.

El carácter vítreo de los recubrimientos se comprobó por MET y difracción de electrones. La relación redox $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ se determinó a través de UV-Vis, la diferencia en la relación $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ es consecuencia del pH de los soles y del tratamiento térmico de sinterización utilizado en cada caso.

Adicionalmente, el análisis de las bandas a OH en los espectros UV-Vis tras la exposición en ambientes del 100 % de humedad relativa, mostró su carácter hidrofílico con una porosidad abierta.

La combinación de las propiedades físicas de los recubrimientos su naturaleza vítrea y su carácter hidrofílico los convierte en unos candidatos novedosos para inhibir los procesos de corrosión. Su porosidad abierta y el estado metaestable del cerio permiten su fácil movilidad para participar en procesos de inhibición de la corrosión.

El tratamiento superficial de las aleaciones de magnesio y aluminio es un factor clave que determina las propiedades de adherencia y por tanto, de resistencia a la corrosión de los recubrimientos de Ce-1 y Ce-2.

El mecanismo de protección de los recubrimientos de Ce-1 y Ce-2 se basa en la precipitación de compuestos de óxidos/hidróxidos de cerio cuando el pH aumenta debido a los procesos de corrosión sobre la superficie de los sustratos metálicos. Los resultados GDOES en función del tiempo de inmersión en el electrolito muestran la formación de interfase entre el recubrimiento y el sustrato enriquecida en cerio y los elementos aleantes de cada uno de los sustratos.

Los ensayos normalizados realizados sobre los demostradores de diferentes aleaciones de aluminio han mostrado excelentes resultados de adherencia al sustrato y a las pinturas, niebla salina, corrosión filiforme e inmersión-emersión alterna.

Las aleaciones de magnesio protegidas con pinturas epoxi han demostrado la capacidad inhibidora de los recubrimientos Ce-2 en ensayos de adherencia y niebla salina.

REFERENCIAS

- [1] a) D. R. A. B.R.W. Hinton, N.E. Ryan, *Materi. Forum* **1986**, 9, 162-173; b) B. R. W. Hinton, *J. Alloys Compd.* **1992**, 180, 15-25.
- [2] B. R. W. H. D.R. Arnott, N.E. Ryan, *Mater. Perform.* **1987**, 42.
- [3] B. R. W. H. L. Wilson in *A Method of Forming a Corrosion Resistant Coating*, Vol. **1988**.
- [4] a) J.-t. Lu, H.-j. Wu, G. Kong, C.-s. Che and Q.-y. Xu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2006**, 16, 1397-1401; b) P. Campestrini in *Microstructure-related Quality of Conversion Coatings on Aluminium Alloys*, Vol. Doctor Netherlands Institute, **2002**, p. 247.
- [5] P. Campestrini, H. Terryn, A. Hovestad and J. H. W. de Wit, *Surface and Coatings Technology* **2004**, 176, 365-381.
- [6] a) M. A. A. A. Conde, A. de Frutos, J. de Damborenea, *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 7760-7768; b) A. de Frutos, M. A. Arenas, Y. Liu, P. Skeldon, G. E. Thompson, J. de Damborenea and A. Conde, *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202, 3797-3807; c) L. W.-f. C. Dong-chu, G. Wei-hui, W. Gui-xiang, W. Jian-feng, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* **2009**, 19, 592-600.
- [7] X. Sun, R. Li, K. C. Wong, K. A. R. Mitchell and T. Foster, *Journal of Materials Science* **2001**, 36, 3215-3220.
- [8] V. A. C. Haanappel, T. Fransen, B. Geerdink, P. J. Gellings and M. F. Stroosnijder, *Oxidation of Metals* **1991**, 35, 405-414.
- [9] F. Czerwinski and J. A. Szpunar, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1997**, 9, 103-114.
- [10] R. G. Biswas and R. D. Sanders, *Journal of Materials Engineering and Performance* **1998**, 7, 727-732.
- [11] R. Haugsrud, *Corrosion Science* **2002**, 44, 1569-1582.
- [12] A. S. Hamdy, *Materials Letters* **2006**, 60, 2633-2637.
- [13] H. Hasannejad, M. Aliofkhaezai, A. Shanaghi, T. Shahrabi and A. R. Sabour, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 4792-4799.
- [14] X. Zhong, Q. Li, J. Hu and Y. Lu, *Corrosion Science* **2008**, 50, 2304-2309.
- [15] D. H. M. B. E. Douglas, J. J. Alexander, *Conceptos y modelos de química inorgánica*, Barcelona, **1994**, p.
- [16] R. N. B. Robert Thornton Morrison, *Química orgánica Massachusetts*, **1996**, p. 1508.
- [17] A. Paul, M. Mulholland and M. Zaman, *Journal of Materials Science* **1976**, 11, 2082-2086.
- [18] R. G. Toro, G. Malandrino, I. L. Fragalà, R. L. Nigro, M. Losurdo and G. Bruno, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 16357-16364.
- [19] R. H. Abu-Eittah, S. A. Marie and M. B. Salem, *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* **2004**, 49, 248-257.
- [20] P. Y. S.A. Hayes , T.J. O'Keefe, M.J. O'Keefe, J.O. Stoffer, *Journal of electrochemical society* **2002**, 149, C623-C630.
- [21] O. Zubillaga, F. J. Cano, I. Azkarate, I. S. Molchan, G. E. Thompson and P. Skeldon, *Thin Solid Films* **2009**, 517, 6742-6746.
- [22] J. Pires, L. Quiniño, C. M. Rangel, G. E. Thompson, P. Skeldon and X. Zhou, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* **2000**, 78, 179-185.
- [23] a) R. B. Ross, *Metallic Materials Specification Handbook*, Chapman & Hall, London, UK, **1992**, p; b) D. L. O. L. J. Korb, *Metals Handbook, Volume 13 Corrosion*, Colorado, United States of America, **1992**, p.
- [24] J. E. Gray and B. Luan, *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, 336, 88-113.
- [25] T. F. Da Conceicao, N. Scharnagl, C. Blawert, W. Dietzel and K. U. Kainer, *Thin Solid Films* **2010**, 518, 5209-5218.
- [26] a) G. Wu, X. Zeng, W. Ding, X. Guo and S. Yao, *Applied Surface Science* **2006**, 252, 7422-7429; b) A. S. Hamdy, I. Doench and H. Möhwald, *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 2493-2502; c) H. Y. Chao, Y. Yang, X. Wang and E. D. Wang, *Materials Science and Engineering A* **2011**, 528, 3428-3434; d) G. L. Song and A. Atrens, *Advanced Engineering Materials* **1999**, 1, 11-33.
- [27] a) M. García-Rubio, P. Ocón, A. Climent-Font, R. W. Smith, M. Curioni, G. E. Thompson, P. Skeldon, A. Lavia and I. García, *Corrosion Science* **2009**, 51, 2034-2042; b) K. Shimizu, H. Habazaki, P. Skeldon, G. E. Thompson and G. C. Wood, *Surface and Interface Analysis (UK)*. Vol. 27, no. 11, pp. 998-1002. Nov. 1999 **1999**; c) V. Moutarlier, B. Neveu and M. P. Gigandet, *Surface and Coatings Technology* **2008**, 202, 2052-2058.

- [28] I. T. E. Fonseca, N. Lima, J. A. Rodrigues, M. I. S. Pereira, J. C. S. Salvador and M. G. S. Ferreira, *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 353.
- [29] M. Pourbaix, *Corrosion Science* **1974**, 14, 25-82.

CHAPTER 9. CONCLUSIONES GENERALES

GENERAL CONCLUSIONS

9. CONCLUSIONES GENERALES

Después de las conclusiones parciales presentadas al final de los capítulos anteriores, y teniendo en cuenta los objetivos propuestos para esta tesis doctoral, es posible resumir las siguientes conclusiones.

- Los ensayos electroquímicos desarrollados en electrolitos concentrados con la presencia de iones de cerio mostraron que el cerio tiene un efecto significativo sobre la reacción catódica y un efecto menor sobre la anódica. La formación de precipitados en los sitios de corrosión se relaciona con un aumento local del pH consecuencia del proceso catódico. Además, se demostró que la eficacia de la inhibición de la corrosión por el nitrato de cerio es equivalente a la de cromato, en la escala de tiempo estudiado.
- La tesis describe la evolución del diseño de la estructura de recubrimientos híbridos de sílice-metacrilato dopados con cerio obtenidos por sol-gel para la protección de aleaciones de aluminio, combinando la funcionalidad barrera y las propiedades de inhibición del cerio. Los recubrimientos elaborados con tetraetilortosilicato (TEOS), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) y 3-metacriloxipropil trimetoxisilano (MPS) proporcionan poca funcionalidad como barrera, aunque la incorporación de iones de cerio origina un efecto de auto-reparación a través de la precipitación en los puntos de corrosión de óxido/hidróxidos amarillos. El aumento del módulo de impedancia a 0,01 Hz con el tiempo de inmersión es una señal del mecanismo de inhibición, no observado en recubrimientos sin cerio.
- Las modificaciones en la estructura del recubrimiento como la eliminación de HEMA, y la incorporación de suspensiones de sílice comercial y el etilenglicol dimetacrilato (EGDMA), producen un aumento del entrecruzamiento y la densidad del recubrimiento mejorando significativamente la función barrera.
- Un sistema de recubrimiento multicapa que combina la funcionalidad barrera y el efecto de auto-reparación es un sistema prometedor para la protección contra la corrosión. Los resultados electroquímicos confirman un buen comportamiento de protección con un efecto barrera adecuado, mostrando las primeras señales de actividad corrosiva para una sistema bicapa sin cerio sólo después de 1800 horas de inmersión en NaCl. El sistema de tres capas con una capa intermedia dopada con cerio muestra una resistencia a la corrosión eficiente hasta 3000 horas de inmersión en NaCl. El análisis EDS evidencia la presencia de compuestos de cerio en los puntos de corrosión, confirmando la difusión de cerio y las precipitaciones en las regiones catódicas, retrasando así el proceso de corrosión.
- Los recubrimientos vítreos Ce_xO_y producidos por inmersión y pulverización automática en las aleaciones de magnesio y aluminio son uniformes y adherentes. Los ensayos electroquímicos y los acelerados normalizados de corrosión demuestran que las capas de cerio tienen excelentes propiedades anticorrosivas. Los resultados confirman que la protección activa de la corrosión es proporcionada mediante el bloqueo o la auto-reparación en los defectos. Todas las pruebas experimentales realizadas demuestran que los recubrimientos vítreos de cerio son una alternativa

adecuada a los sistemas base cromo, ofreciendo un nuevo punto de referencia para las capas de protección por auto-reparación.

Los resultados presentados en esta tesis doctoral, dieron lugar a varias publicaciones, un capítulo de libro y una patente, depositada en España y PCT.

9. GENERAL CONCLUSIONS

After the partial conclusions presented at the end of the previous chapters, and taking into account the objectives proposed for this PhD thesis, it is possible to withdraw the following conclusions.

- Different electrochemical tests developed in concentrated electrolytes containing cerium ions showed that cerium generates a significant effect on cathodic reactions and a lower anodic effect. The formation of precipitates onto corrosion sites is related to an increase of the pH in such locations resulting from the cathodic processes. Additionally, it was shown that effectiveness of corrosion inhibition by cerium nitrate is equivalent to the chromate reference over the studied timescale.
- The thesis describes the evolution of the structure design of cerium doped silica-methacrylate hybrid sol-gel coatings to protect aluminium alloys, combining barrier functionality and inhibition properties. The coatings prepared using tetraethylorthosilicate (TEOS), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPS) provide small barrier functionality, although the incorporation of cerium ions originates a self-healing effect precipitating as yellowish oxide-hydroxides. Another signal of this inhibition mechanism is the increase of the impedance modulus at 0.01 Hz with immersion time, contrary to that observed in coatings without cerium.
- Further modifications as removal of HEMA, and incorporation of commercial silica suspensions and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), produce an increase of cross-linking and density with a significant improvement in the barrier functionality.
- A multilayer coating system combining barrier functionality and self-healing effect is a promising system for protection against corrosion. The electrochemical results confirm a very good protecting behaviour and suitable barrier effect, showing the first signals of corrosion activity after 1800 hours of immersion in NaCl for a double coating not including cerium. The three-layer system with an intermediate coating containing cerium shows efficient corrosion resistance until 3000 hours of immersion in NaCl. The EDS analysis evidences the presence of cerium compounds on corrosion sites, confirming the cerium diffusion and precipitation in cathode regions thus delaying the corrosion process.
- Uniform and adherent glass-like Ce_xO_y coatings were produced by immersion and automatic spray on magnesium and aluminium alloys. Electrochemical techniques and accelerated standard corrosion tests demonstrate that cerium glass-like coatings display outstanding anticorrosion properties on various substrates. The experimental results confirm that active corrosion protection (self-healing) is provided by cerium coatings by blocking or healing the defects. All the performed experimental tests demonstrate that glass-like cerium coatings are a suitable alternative to chromium-based systems, providing a new benchmark for self-healing protective coatings.

The results presented in this PhD thesis resulted in several publications, a book chapter and one patent, deposited in Spain and as PCT.

Patente/Patent

1. N. C. Rosero-Navarro, Y. Castro, M. Aparicio, A. Durán. "Glass-like environmentally friendly sol-gel coatings for corrosion protection of metals". *ES1641.602, PCTES2010070726*.

Capítulo de Libro/Book Chapter

1. M. Aparicio, N. C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, Y. Castro, A. Durán. Chapter 11: "*Hybrid Ce-containing silica-methacrylate sol-gel coatings for corrosion protection of aluminium alloys*". In EFC 58: Self-healing properties of new surface treatments (EFC Books Series), 2011, pg: 202-219, Maney Publishing.

Lista de Publicaciones/List of publications

1. D. A. López, N.C. Rosero-Navarro, J. Ballarre, A. Durán, M. Aparicio, S. Ceré, "Multilayer silica-methacrylate hybrid coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L: Electrochemical evaluation". *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202 (10) 2194–2201.
2. J. Ballarre, D. A. López, N.C. Rosero-Navarro, A. Durán, M. Aparicio, S. Ceré, "Electrochemical evaluation of multilayer silica-metacrylate hybrid sol-gel coatings containing bioactive particles on surgical grade stainless steel". *Surface and Coatings Technology*, 2008, 203 (1-2), 80-86.
3. N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, A. Durán, M. Aparicio, "Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024". *Corrosion Science*, 2008, 50, 1283–1291.
4. N.C. Rosero-Navarro, S.A. Pellice, Y. Castro, M. Aparicio, A. Durán, "Improved corrosion resistance of AA2024 alloys through hybrid organic-inorganic sol-gel coatings produced from sols with controlled polymerisation", *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203, 1897–1903.
5. N.C. Rosero-Navarro, S. A. Pellice, A. Durán, S. Ceré, M. Aparicio, "Corrosion protection of aluminium alloy AA2024 with cerium doped methacrylate - silica coatings", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009, 52 (1) 31-40.
6. M.Zaharescu, L.Predoana, A.Barau, D.Raps, F.Gammel, N.C.Rosero-Navarro, Y.Castro, A.Durán, M.Aparicio, "SiO₂ based hybrid inorganic-organic films doped with TiO₂-CeO₂ nanoparticles for corrosion protection of AA2024 and Mg-AZ31B alloys", *Corrosion Science*, 2009, 51 (9) 1998-2005.
7. N.C. Rosero-Navarro, P. Figiel, R. Jedrzejewski, A. Biedunkiewicz Y. Castro, M. Aparicio, S. A. Pellice, A. Durán, "Influence of cerium concentration on the structure and properties of silica-methacrylate sol-gel coatings". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2010, 54 (3) 301-311
8. L. Paussa, N.C. Rosero-Navarro, F.Andreatta, Y. Castro, A. Durán, M.Aparicio, L. Fedrizzi. "Inhibition effect of cerium in hybrid sol-gel films on aluminium alloy AA2024". *Surface and Interface analysis*, 2010, 42 (4) pg. 299-305
9. N.C. Rosero-Navarro, L. Paussa, F. Andreatta, Y. Castro, A. Durán, M. Aparicio, L. Fedrizzi, "Optimization of hybrid sol-gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024". *Progress in Organic Coatings*, 2011 (in press).
10. N.C.Rosero-Navarro, M.Curioni, R. Bingham, A.Durán, M.Aparicio, R. Cottis, G.E. Thompson, "Development of Image Assisted Electrochemical Techniques for Practical Evaluation of Corrosion Inhibitor Effectiveness. Cerium nitrate a corrosion inhibitor for AA2024 alloy". *Corrosion Science*, 2010, 52 (10) 3356 – 3366.
11. C. Trenado, D. J. Strauss, M. Wittmar, N. C. Rosero-Navarro, M. Aparicio, A. Durán, Y. Castro, M. Veith. "Modeling the self-healing property of smart corrosion protection coatings". *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 2011, 19 DOI: 10.1088/0965-0393/19/2/025009.
12. N.C. Rosero-Navarro, M. Curioni, Y. Castro, M. Aparicio, G.E.Thompson, A. Durán. "Glass-like Ce_xO_y sol-gel coatings for corrosion protection of aluminium and magnesium alloys". *Surface and coatings technology*, 2011 (in press)